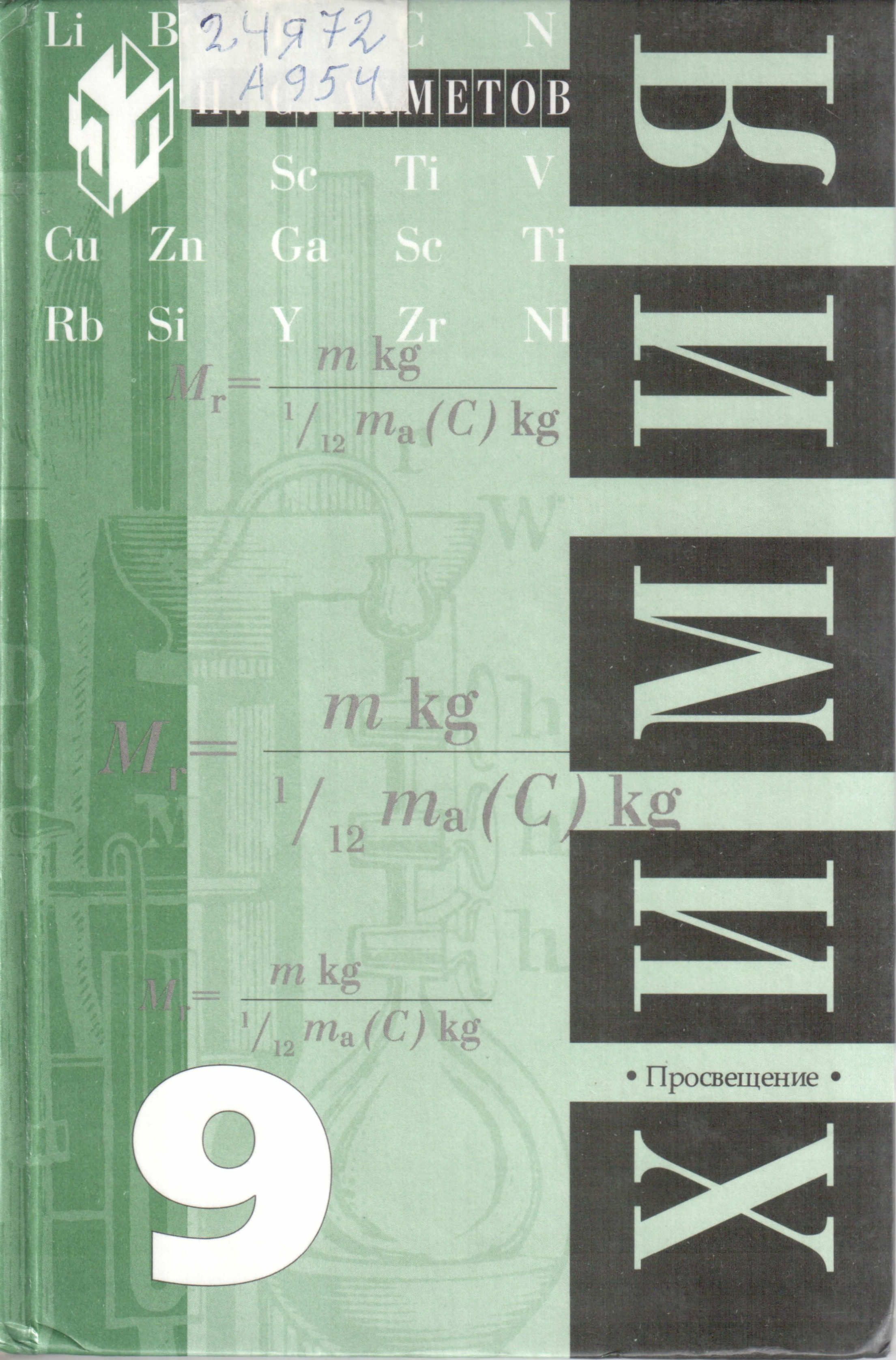

24972
А954
МЕТОВ
Li B C N
Sc Ti V
Cu Zn Ga Sc Ti
Rb Si Y Zr
$M_r = \frac{m\ \mathrm{kg}}{^1/_{12}\, m_a(C)\ \mathrm{kg}}$
$M_r = \frac{m\ \mathrm{kg}}{^1/_{12}\, m_a(C)\ \mathrm{kg}}$
$M_r = \frac{m\ \mathrm{kg}}{^1/_{12}\, m_a(C)\ \mathrm{kg}}$
ХИМИЯ
• Просвещение •
9



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	Ia	IIa	IIIб	IVб	Vб	VIб	VIIб	VIIIб	VIIIб	VIIIб	Iб	IIб	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	(H)																1 H 1,0079 $1s^1$ водород	2 He 4,00260 $1s^2$ гелий
2	3 Li 6,941 $2s^1$ литий	4 Be 9,01218 $2s^2$ бериллий											5 B 10,81 $2s^2 2p^1$ бор	6 C 12,011 $2s^2 2p^2$ углерод	7 N 14,0067 $2s^2 2p^3$ азот	8 O 15,9994 $2s^2 2p^4$ кислород	9 F 18,99840 $2s^2 2p^5$ фтор	10 Ne 20,179 $2s^2 2p^6$ неон
3	11 Na 22,98977 $3s^1$ натрий	12 Mg 24,305 $3s^2$ магний											13 Al 26,98154 $3s^2 3p^1$ алюминий	14 Si 28,086 $3s^2 3p^2$ кремний	15 P 30,97376 $3s^2 3p^3$ фосфор	16 S 32,06 $3s^2 3p^4$ сера	17 Cl 35,453 $3s^2 3p^5$ хлор	18 Ar 39,948 $3s^2 3p^6$ аргон
4	19 K 39,098 $4s^1$ калий	20 Ca 40,08 $4s^2$ кальций	21 Sc 44,9559 $3d^1 4s^2$ скандий	22 Ti 47,90 $3d^2 4s^2$ титан	23 V 50,9414 $3d^3 4s^2$ ванадий	24 Cr 51,996 $3d^5 4s^1$ хром	25 Mn 54,9380 $3d^5 4s^2$ марганец	26 Fe 55,847 $3d^6 4s^2$ железо	27 Co 58,9332 $3d^7 4s^2$ кобальт	28 Ni 58,70 $3d^8 4s^2$ никель	29 Cu 63,546 $3d^{10} 4s^1$ медь	30 Zn 65,38 $3d^{10} 4s^2$ цинк	31 Ga 69,72 $4s^2 4p^1$ галлий	32 Ge 72,59 $4s^2 4p^2$ германий	33 As 74,9216 $4s^2 4p^3$ мышьяк	34 Se 78,96 $4s^2 4p^4$ селен	35 Br 79,904 $4s^2 4p^5$ бром	36 Kr 83,38 $4s^2 4p^6$ криптон
5	37 Rb 85,4678 $5s^1$ рубидий	38 Sr 87,62 $5s^2$ стронций	39 Y 88,9059 $4d^1 5s^2$ иттрий	40 Zr 91,22 $4d^2 5s^2$ цирконий	41 Nb 92,9064 $4d^4 5s^1$ ниобий	42 Mo 95,94 $4d^5 5s^1$ молибден	43 Tc [97] $4d^5 5s^2$ технеций	44 Ru 101,07 $4d^7 5s^1$ рутений	45 Rh 102,9055 $4d^8 5s^1$ родий	46 Pd 106,4 $4d^{10} 5s^0$ палладий	47 Ag 107,868 $4d^{10} 5s^1$ серебро	48 Cd 112,40 $4d^{10} 5s^2$ кадмий	49 In 114,82 $5s^2 5p^1$ индий	50 Sn 118,69 $5s^2 5p^2$ олово	51 Sb 121,75 $5s^2 5p^3$ сурьма	52 Te 127,60 $5s^2 5p^4$ теллур	53 I 126,9045 $5s^2 5p^5$ иод	54 Xe 131,30 $5s^2 5p^6$ ксенон
6	55 Cs 132,9054 $6s^1$ цезий	56 Ba 137,34 $6s^2$ барий	57 La* 138,9055 $5d^1 6s^2$ лантан	72 Hf 178,49 $5d^2 6s^2$ гафний	73 Ta 180,9479 $5d^3 6s^2$ тантал	74 W 183,85 $5d^4 6s^2$ вольфрам	75 Re 186,207 $5d^5 6s^2$ рений	76 Os 190,2 $5d^6 6s^2$ осмий	77 Ir 192,22 $5d^7 6s^2$ иридий	78 Pt 195,09 $5d^9 6s^1$ платина	79 Au 196,9665 $5d^{10} 6s^1$ золото	80 Hg 200,59 $5d^{10} 6s^2$ ртуть	81 Tl 204,37 $6s^2 6p^1$ таллий	82 Pb 207,2 $6s^2 6p^2$ свинец	83 Bi 208,9804 $6s^2 6p^3$ висмут	84 Po [209] $6s^2 6p^4$ полоний	85 At [210] $6s^2 6p^5$ астат	86 Rn [222] $6s^2 6p^6$ радон
7	87 Fr [223] $7s^1$ франций	88 Ra [226] $7s^2$ радий	89 Ac** [227] $6d^1 7s^2$ актиний	104 Rf [261] $6d^2 7s^2$ резерфордий	105 Db [261] $6d^3 7s^2$ дубний	106 Sg [263] $6d^4 7s^2$ сиборгий	107 Bh [262] $6d^5 7s^2$ борий	108 Hs [265] $6d^6 7s^2$ хассий	109 Mt [266] $6d^7 7s^2$ мейтнерий									

s–элементы

d–элементы

p–элементы

f–элементы

***ЛАНТАНОИДЫ**

58 Ce 140,12 $4f^1 5d^1 6s^2$ церий	59 Pr 14,9077 $4f^3 6s^2$ празеодим	60 Nd 144,24 $4f^4 6s^2$ неодим	61 Pm [145] $4f^5 6s^2$ прометий	62 Sm 150,4 $4f^6 6s^2$ самарий	63 Eu 151,96 $4f^7 6s^2$ европий	64 Gd 157,25 $4f^7 5d^1 6s^2$ гадолиний	65 Tb 158,9254 $4f^9 6s^2$ тербий	66 Dy 162,50 $4f^{10} 6s^2$ диспрозий	67 Ho 164,9304 $4f^{11} 6s^2$ гольмий	68 Er 167,26 $4f^{12} 6s^2$ эрбий	69 Tm 168,9342 $4f^{13} 6s^2$ тулий	70 Yb 173,04 $4f^{14} 6s^2$ иттербий	71 Lu 174,97 $4f^{14} 5d^1 6s^2$ лютеций

****АКТИНОИДЫ**

90 Tb [231] $6d^2 7s^2$ торий	91 Pa [231] $5f^2 6d^1 7s^2$ протактиний	92 U 238,029 $5f^3 6d^1 7s^2$ уран	93 Np [237] $5f^4 6d^1 7s^2$ нептуний	94 Pu [244] $5f^6 7s^2$ плутоний	95 Am [243] $5f^7 7s^2$ америций	96 Cm [247] $5f^7 6d^1 7s^2$ кюрий	97 Bk [247] $5f^8 6d^1 7s^2$ берклий	98 Cf [251] $5f^{10} 7s^2$ калифорний	99 Es [254] $5f^{11} 7s^2$ эйнштейний	100 Fm [257] $5f^{12} 7s^2$ фермий	101 Md [258] $5f^{13} 7s^2$ менделевий	102 No [259] $5f^{14} 7s^2$ (нобелий)	103 Lr [260] $5f^{14} 6d^1 7s^2$ (лоуренсий)

Н. С. АХМЕТОВ



Учебник для 9 класса
общеобразовательных учреждений

Допущено Министерством
образования Российской Федерации

3-е издание, с исправлениями

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 2002

УДК 373.167.1:54
ББК 24я72
А95

Ахметов Н. С.
А95 Химия: Учеб. для 9 кл. общеобразоват. учреждений / Н. С. Ахметов. — 3-е изд., с испр. — М.: Просвещение, 2002. — 175 с.: ил. — ISBN 5-09-011084-0.

УДК 373.167.1:54
ББК 24я72

ISBN 5-09-011084-0

Предисловие

Как вам известно, химия относится к естественным наукам. К предметам ее изучения относятся явления и объекты природы. Поэтому независимо от того, какую вы выберете профессию, вам пригодятся знания основ химии. Ведь специальные, профессиональные знания во многом строятся на прочном научном фундаменте знаний основных законов природы, изучаемых в том числе химией.

В курсе химии VIII класса вы познакомились с некоторыми основными химическими понятиями, с важнейшими классами химических веществ, с их строением и свойствами, а также с общими закономерностями химических реакций. Изучали химию вы на основе периодического закона и периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Эти сведения вы использовали для объяснения и предсказания состава и свойств химических соединений. Наиболее подробно вы познакомились со свойствами водорода, *p*-элементов VII и VI групп периодической системы Д. И. Менделеева.

В IX классе вы продолжите изучение основных химических закономерностей и ознакомление со свойствами химических элементов и их соединений других представителей групп периодической системы. Для того чтобы получить представление о курсе «Химия-9», ознакомьтесь с оглавлением учебника.

В каждом параграфе учебника имеются рекомендации, вопросы и задачи для самостоятельной работы. При затруднении с ответом найдите интересующий вас материал по предметному указателю.

При чтении учебника старайтесь выявить и понять главную мысль каждого параграфа, осмыслить его содержание, стараясь ответить на вопросы «почему?», «как?», «зачем?».

Для систематизации изучаемого материала по химии элементов обращайтесь к знакомой вам «Памятке к изучению химического элемента».

Памятка к изучению химического элемента

Вы владеете главным инструментом познания химии — периодическим законом и ориентируетесь в закономерностях структуры периодической системы. Поэтому при изучении элементов, их химических соединений вы можете многое рассказать и предсказать, не обращаясь к учебнику. Каждый раз, изучая элемент, попытайтесь объяснить следующее:

1. По положению элемента в периодической системе опишите строение атома (заряд ядра, электронная конфигурация), его возможные степени окисления.
2. По структуре электронной оболочки атома сделайте заключение:
   а) Образует ли элемент в обычных условиях молекулу простого вещества?
   б) Какую кристаллическую решетку (атомную, металлическую, молекулярную) имеет простое вещество в твердом состоянии?
   в) Какие можно предположить физические свойства данного простого вещества (металлический блеск, электрическую проводимость, пластичность или хрупкость, легко- или тугоплавкость)?
3. Исходя из возможных степеней окисления элемента, определите, в какой роли — окислителя или восстановителя — может выступать простое вещество.
4. По положению элемента в периодической системе и его возможным степеням окисления определите:
   а) формулу высшего оксида и его гидроксида;
   б) кислотно-основные свойства оксида и гидроксида.

Химия — область материальной деятельности человека. При обсуждении вопросов промышленной химической технологии вам будет полезна «Памятка к изучению химического производства» (см. с. 30).

В IX классе вы завершаете базовый курс химии девятилетнего образования. Возможно, по окончании IX класса вы предполагаете продолжить изучение химии в X — XI классах. Курс химии для этих классов по содержанию и уровню изложения материала близок к вузовскому курсу общей химии. Поэтому школьный курс химии — это надежный фундамент для успешной сдачи вступительного экзамена и обучения в высшем учебном заведении.

Желаем вам успехов в вашей деятельности! Запомните слова великого ученого Владимира Ивановича Вернадского: «Мыслящий и работающий человек есть мера всему. Он есть огромное планетарное явление».

Введение

Предмет химии не есть одно изучение состава тел, а главным образом — изучение превращений; самый состав есть только результат превращения веществ.

Д.И. Менделеев

Химия изучает превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и строения.

Из этого определения следует, что для овладения основами химии надо изучать закономерности, определяющие состав веществ, их строение и их химические превращения.

Вы знаете, что при химической реакции происходит перегруппировка атомов. В результате реакции происходит изменение состава и структуры взаимодействующих веществ, т. е. образуются новые вещества. Напомним, что возможность химической реакции определяют энергетический и энтропийный факторы. Энергетический фактор обусловливает переход системы[1] в состояние с минимальной энергией. Количественно энергетический фактор выражается в тепловом эффекте реакции ΔH.

Энтропийный фактор определяет переход системы в состояние с меньшей упорядоченностью (с бо́льшим беспорядком). Состояние неупорядоченности системы выражает произведение $T\Delta S$. Из него следует, что чем выше температура[2], тем больше неупорядоченность системы. Как ΔH, так и $T\Delta S$ выражают в единицах энергии, т. е. в джоулях.

Очевидно, наиболее благоприятны для протекания реакции такие условия, когда энергия системы уменьшается, а ее энтропия растет:

$$\Delta H < 0 \qquad \Delta S > 0$$

Следовательно, принципиальная возможность химической реакции определяется соотношением:

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

Рассмотрим, как влияют энергетический и энтропийный факторы на осуществление реакции:

$$2H_2\ (г) + O_2\ (г) = 2H_2O\ (г),\ \Delta H < 0,\ \Delta S < 0$$

[1] Примеры систем: водный раствор вещества в стакане, реагирующие газы в закрытом сосуде. Стакан, сосуд, окружающий воздух — все это окружающая среда.

[2] Напомним, что T — абсолютная температура — может иметь только положительное значение.

Эта реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), протекает с уменьшением объема (уменьшением беспорядка, $\Delta S < 0$). Следовательно, возможность этой реакции определяется действием энергетического фактора по абсолютному значению $|\Delta H| > |T\Delta S|$:

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

А разложение воды:

$$2H_2O\ (г) = 2H_2\ (г) + O_2\ (г),\ \Delta H > 0,\ \Delta S > 0$$

реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), протекает с увеличени ем объема (увеличением беспорядка, $\Delta S > 0$). Следовательно, возможность этой реакции определяет энтропийный фактор. При высокой температуре энтропийный фактор перекрывает противодействие энергетического фактора, т. е. $|\Delta H| < |T\Delta S|$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

Как видим, процесс

$$2H_2\ (г) + O_2\ (г) \underset{T\Delta S}{\overset{\Delta H}{\rightleftarrows}} 2H_2O\ (г)$$

обратим. При высоких температурах вода разлагается, при пониженных температурах вода образуется. Прямую реакцию определяет энергетический фактор, обратную — энтропийный фактор.

Когда действие энергетического и энтропийного факторов уравновешивается, наступает химическое равновесие. Условие химического равновесия:

$$\Delta H = T\Delta S$$

При химическом равновесии процессы не останавливаются. Просто прямая реакция протекает с той же скоростью, что и обратная. Поэтому внешние изменения в системе при равновесии не наблюдаются.

?

1. Вы знаете, что состав вещества определяется строением образующих его атомов. Объясните состав молекул: а) H_2; б) O_2; в) H_2O.

2. Молекула воды H_2O имеет уголковую форму. Как можно объяснить такую пространственную конфигурацию молекулы воды?

3. Почему химическая связь в молекуле воды полярна?

4. Объясните образование водородной связи на примере взаимодействия друг с другом молекул воды.

5. Как вы думаете, каковы условия: а) принципиальной возможности процесса; б) принципиальной невозможности процесса; в) обратимости процесса; г) необратимости процесса?

Ответ обоснуйте на примере экзотермических процессов[1]:

а) H_2O (г) = H_2O (ж)

б) H_2O (ж) = H_2O (к)

в) H_2O (ж) + SO_3 (к) = H_2SO_4 (р)

г) $2KClO_3$ (к) = $2KCl$ (к) + $3O_2$ (г)

д) $2SO_2$ (г) + O_2 (г) = $2SO_3$ (г)

е) H_2SO_4 (р) + Zn (к) = $ZnSO_4$ (р) + H_2 (г)

Упражнения по теме «Расчет теплового эффекта реакции»

В основе расчета тепловых эффектов реакций лежит *закон Гесса*:

Тепловой эффект реакции зависит от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути процесса.

Сущность закона Гесса проиллюстрируем на следующем примере.

Тепловой эффект реакции полного сгорания углерода:

$$C\ (к) + O_2\ (г) = CO_2\ (г),\ \Delta H = -393{,}5\ кДж$$

Допустим, что эта реакция протекает в две стадии. Сначала при горении углерода образуется оксид углерода (II) CO:

$$C\ (к) + 1/2\ O_2\ (г) = CO\ (г),\ \Delta H_1 = -110{,}5\ кДж$$

Затем при сгорании CO образуется оксид углерода (IV) CO_2:

$$CO\ (г) + 1/2\ O_2\ (г) = CO_2\ (г),\ \Delta H_2 = -283{,}0\ кДж$$

Просуммируем эти две стадии:

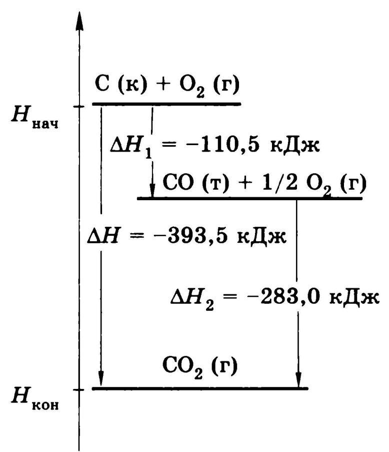
$$+\begin{array}{l} C\ (к) + 1/2\ O_2\ (г) = CO\ (г),\ \Delta H_1 = -110{,}5\ кДж \\ CO\ (г) + 1/2\ O_2\ (г) = CO_2\ (г),\ \Delta H_2 = -283{,}0\ кДж \end{array}$$

....

$$C\ (к) + O_2\ (г) = CO_2\ (г),\ \Delta H = -110{,}5\ кДж + (-283{,}0\ кДж) = -393{,}5\ кДж$$

Как видим, тепловой эффект реакции образования оксида углерода (IV) одинаков как при прямом взаимодействии простых веществ, так и через промежуточные стадии. Этот вывод можно наглядно представить в виде энергетической диаграммы.

[1] Напомним обозначения: т — твердое состояние; к — кристаллическое состояние; р — растворенное состояние, ионы в растворе; г — газовое состояние, свободные атомы, свободные ионы; ж — жидкое состояние.



Энергия исходных веществ (C и O_2) обозначена $H_{нач}$. В результате реакции образуется CO_2. Энергия конечного продукта $H_{кон}$. Уровень энергии $H_{кон}$ на диаграмме расположен ниже уровня $H_{нач}$, так как при горении энергия выделяется. Уменьшение энергии составляет:

$$H_{кон} - H_{нач} = \Delta H$$

Как видно из диаграммы, на такую же величину уменьшается энергия при горении углерода по стадиям:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

На основании закона Гесса можно рассчитать тепловой эффект реакций, не проводя эксперимента. Для этого используют значения теплот образования веществ (обозначают $\Delta H_{обр}$).

Теплотой образования вещества называют тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ.

Теплоту образования вещества выражают в кДж/моль. Теплоты образования веществ приведены в приложении.

Пример 1. Каков тепловой эффект реакции окисления углерода до оксида углерода (II):

$$C (т) + 1/2\ O_2 (г) = CO (г),\ \Delta H = ?$$

Это реакция образования 1 моль CO из простых веществ, т. е. ее тепловой эффект представляет собой теплоту образования CO. Согласно приложению она равна:

$$\Delta H_{обр} (CO) = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

Тогда тепловой эффект реакции составит:

$$\Delta H = 1 \text{ моль } (-110,5 \text{ кДж/моль}) = -110,5 \text{ кДж}$$

Уравнение реакции образования CO можно записать:

$$C (т) + 1/2\ O_2 (г) = CO (г),\ \Delta H = -110,5 \text{ кДж}$$

Задание 1. Каково уравнение и каков тепловой эффект реакции образования из простых веществ: а) оксида углерода (IV); б) оксида серы (IV); в) оксида алюминия (III)?

Пример 2. Вычислите тепловой эффект реакции оксида алюминия и оксида серы (VI) с образованием соли — сульфата алюминия.

Составим уравнение реакции:

$$Al_2O_3\ (т) + 3SO_3\ (т) = Al_2(SO_4)_3\ (т)$$

Тепловой эффект этой реакции равен теплоте образования продукта минус суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H = 1\ моль \cdot \Delta H_{обр}(Al_2(SO_4)_3) — [1\ моль \cdot \Delta H_{обр}(Al_2O_3) + +3\ моль \cdot \Delta H_{обр}(SO_3)]$$

По приложению найдем теплоты образования этих веществ:

	Al_2O_3 (т)	SO_3 (т)	$Al_2(SO_4)_3$ (т)
$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	–1676	–396	–3442

Подставим эти значения теплот образования в уравнение для расчета теплового эффекта реакции:

$$\Delta H = 1\ моль\ (-3442\ кДж/моль) - - [1\ моль\ (-1676\ кДж/моль) + 3\ моль\ (-396\ кДж/моль)] = = -578\ кДж$$

Тепловой эффект реакции составляет $\Delta H = -578$ кДж. Реакция экзотермическая, т. е. протекает с выделением энергии.

Задание 2. Вычислите тепловой эффект следующих реакций на основании значений теплот образования реагентов и продуктов реакций:

а) $2O_2$ (г) + SO_2 (г) = $2SO_3$ (г)
б) CaO (т) + CO_2 (г) = $CaCO_3$ (т)
в) $CaCO_3$ (т) = CaO (т) + CO_2 (г)
г) $2H_2$ (г) + O_2 (г) = $2H_2O$ (г)
д) $4FeS_2$ (т) + $11O_2$ = $2Fe_2O_3$ (т) + $8SO_2$ (г)
е) $2H_2S$ (г) + $3O_2$ (г) = $2SO_2$ (г) + $2H_2O$ (г)
ж) $2H_2S$ (г) + O_2 (г) = $2H_2O$ (г) + 2S (т)
з) $2KClO_3$ (т) = 2KCl (т) + $3O_2$ (г)

Какие из этих реакций экзотермические, какие эндотермические?

Задание 3. Составьте уравнение реакции и вычислите теплоту полного сгорания метана CH_4.

Задание 4. Какова теплота перехода жидкой воды в пар?

$$H_2O\ (ж) = H_2O\ (г)$$

§ 1. Общая характеристика подгруппы азота

Попытайтесь дать общую характеристику подгруппы элементов по следующему плану.

Памятка к изучению подгруппы элементов

1. Пользуясь периодической системой, выясните, какие химические элементы относятся к данной подгруппе. Выпишите их символы и названия. **2.** Приведите для каждого элемента подгруппы электронную конфигурацию валентного слоя атома. **3.** Объясните характер изменений (увеличения или уменьшения) в подгруппе с ростом атомного номера элементов: а) радиуса атомов; б) электроотрицательности (ЭО). **4.** Предскажите возможные степени окисления элементов подгруппы. **5.** Приведите формулы высших оксидов рассматриваемых элементов и предскажите их кислотно-основные свойства. **6.** Приведите формулу гидроксида элемента в высшей степени окисления.

А теперь, читая параграф, проверьте, правильно ли вы дали характеристику подгруппе элементов азота.

Как видно из периодической системы подгруппу азота составляют: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Атомы этих элементов на внешнем слое имеют пять электронов: ns^2np^3

Очевидно, имея одинаковое число валентных электронов, элементы подгруппы должны проявлять сходство друг с другом. В чем оно выражается? Прежде всего в том, что высшая степень окисления у элементов одинакова (+5). Эти элементы образуют двухэлементные соединения аналогичного состава, например: N_2O_5, P_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_5, Bi_2O_5.

А в чем выражается различие в свойствах элементов и чем оно обусловливается? В подгруппе азота с возрастанием атомного номера элемента увеличиваются размеры атомов (табл. 1).

Наименьший радиус имеет атом азота, у которого внешние электроны находятся близко от ядра — во втором слое; наибольший размер атома имеет висмут, внешние электроны которого расположены от ядра значительно дальше — в шестом слое.

Таблица 1. **Характеристика элементов подгруппы азота**

Химический элемент	Характеристика элементов					
	атомный номер	валентные электроны	относительная атомная масса	радиус атома, нм	энергия ионизации атома, кДж/моль	электроотрицательность (ЭО)
N	7	$2s^22p^3$	14,007	0,052	1402	3,0
P	15	$3s^23p^3$	30,974	0,092	1012	2,1
As	33	$4s^24p^3$	74,822	0,100	974	2,0
Sb	51	$5s^25p^3$	121,75	0,119	834	1,9
Bi	83	$6s^26p^3$	208,98	0,130	703	1,9

В соответствии с увеличением размера атомов в ряду N — P — As — Sb — Bi (числа заполняемых электронных слоев) ослабляется притяжение валентных электронов к ядру. Поэтому в этом ряду уменьшается и энергия ионизации атомов (табл. 1). Азот относится к элементам с наибольшей энергией ионизации. Энергия ионизации атома висмута значительно меньше. О различии свойств элементов азота и висмута свидетельствует, в частности, различие свойств их простых веществ. Азот в обычных условиях — неметалл (газ), а висмут — металл (напоминает свинец).

Таким образом, в подгруппе азота, как и в других главных подгруппах, с увеличением атомного номера элемента ослабляется его способность к образованию неметалла и усиливается способность к образованию металла.

Для элементов подгруппы азота наиболее типичны нечетные степени окисления: −3, +3, +5. По электроотрицательности азот уступает лишь фтору и кислороду. Это означает, что для азота характерна отрицательная степень окисления. Но в отличие от наиболее электроотрицательного элемента — фтора — азот проявляет также положительные степени окисления. Для висмута наиболее устойчива степень окисления +3.

?

1. Постройте графики зависимости от атомного номера *p*-элементов V группы: а) радиуса атомов; б) энергии ионизации атомов. Объясните ход кривых. Как влияет изменение размеров и энергии ионизации атомов на свойства элементов?

2. Приведите формулы оксидов *p*-элементов V группы в степени окисления: а) +5; б) +3.

3. Приведите формулы и названия кислот, в которых степень окисления +5 проявляют: а) азот; б) фосфор; в) мышьяк. Если вы затрудняетесь с ответом, обратитесь к таблице 3 приложения.

4. Составьте формулы водородных соединений: а) азота; б) фосфора. В каком из этих соединений химическая связь более прочная? Какое из этих соединений и почему термически менее устойчиво?

5. Природный азот состоит из изотопов ^{14}N и ^{15}N, а фосфор — из изотопа ^{31}P. Определите состав ядер этих изотопов.

§ 2. Азот. Простое вещество

1. Ответьте на вопросы 1–3 памятки к изучению химического элемента применительно к элементу азоту. 2. Нарисуйте модель расположения орбиталей внешнего электронного слоя атома азота.

Атом азота ($1s^2 2s^2 2p^3$) имеет на внешнем слое три непарных электрона:

$$E\uparrow \quad \underset{2s}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{2p}{\uparrow\ \uparrow\ \uparrow}$$

Поэтому атомы азота объединяются друг с другом посредством трех электронных пар — образуются три ковалентные связи (рис. 1):

$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}: \rightarrow :N \equiv N:$$

Силы взаимодействия между молекулами N_2 очень слабые и не препятствуют беспорядочному движению молекул (энергетический фактор проявляется слабее, чем энтропийный). Поэтому в обычных условиях молекулярный азот — газ. Это одно из наиболее низкоплавких (температура плавления −210,5 °С) и низкокипящих (температура кипения −195,8 °С) веществ. Температура кипения жидкого азота ниже, чем жидкого кислорода. Вследствие этого при испарении жидкого воз-

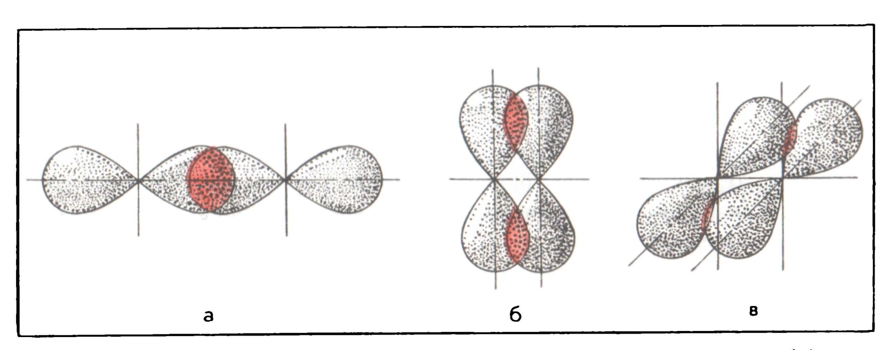


Рис. 1. В молекуле N_2 тройная связь. Одна из них сигма-связь (*а*), две другие — пи-связи (*б*, *в*).

духа сначала из него преимущественно улетучивается азот. На этом основано получение в технике азота из воздуха.

Азот в воде растворяется незначительно (в 1 л воды при 0 °С растворяется 24 мл азота) и меньше, чем кислород. Причина этого та же — силы взаимодействия молекул азота с водой очень слабые.

Как сказывается на химических свойствах свободного азота строение его молекулы? Прежде всего, очевидно, молекула N_2 должна быть очень прочной. Действительно, это одна из самых прочных молекул (энергия связи 940 кДж/моль): распад молекул N_2 на атомы начинается лишь при очень высокой температуре (выше 3000 °С).

Прочность химической связи в молекулах азота обусловливает его химическую инертность при обычных условиях. Так, с кислородом азот взаимодействует при очень высокой температуре, а именно в электрической дуге:

$$N_2 + O_2 = 2NO, \Delta H > 0$$

Вследствие химической инертности азот встречается на Земле в виде простого вещества. Вам известно, что азот составляет 78% объема атмосферы Земли (около $4 \cdot 10^{15}$ т азота на 1 $м^2$ поверхности Земли).

Вместе с тем азот входит в состав белковых соединений и содержится во всех живых организмах. Кроме того, азот находится в земле в виде неорганических соединений — солей, нитратов, например нитрата натрия $NaNO_3$ — чилийской селитры.

Азот был открыт Д. Резерфордом в 1772 г. Название «азот» дал А. Лавуазье. Оно происходит от греческого «азоэ» — безжизненный. Символ N происходит от латинского названия азота Nitrogenium (от латинского Nitrum — селитра и греческого «генао» — рождаю, переводится как «рождающий селитру»).

Азот применяют для создания инертной атмосферы, чтобы исключить нежелательные химические реакции (например, при хранении огнеопасных веществ, ценных произведений живописи, рукописей). Азотом наполняют электрические лампочки накаливания. Главная отрасль применения азота — производство аммиака.

?

1. Вычислите тепловой эффект реакции синтеза аммиака из простых веществ, если энергия распада молекул N_2, H_2, NH_3 на атомы равна 940 кДж/моль, 435,9 кДж/моль и 1173 кДж/моль соответственно.

2. Азот по-немецки называется Stickstoff (удушающее вещество), по-английски — Nitrogen (рождающий селитру). Какое из этих названий лучше отражает свойства химического элемента, какое — простого вещества?

§ 3. Нитриды, аммиак

1. Составьте уравнения реакций азота с: а) литием; б) кальцием; в) алюминием; г) водородом. Укажите окислитель и восстановитель в этих реакциях. Подберите коэффициенты в уравнениях реакций. Как называются продукты этих реакций? 2. Нарисуйте схему перекрывания электронных облаков атомов азота и водорода в молекуле аммиака NH_3. Объясните состав молекулы аммиака и ее строение. 3. Каковы условия образования водородной связи?

Поскольку азот в соединениях может проявлять как отрицательные, так и положительные степени окисления, его простое вещество может выступать в реакциях в роли как окислителя, так и восстановителя. Азот ведет себя как окислитель

$$\overset{0}{N_2} \rightarrow 2\overset{-3}{N}$$

прежде всего по отношению к наиболее активным металлам и водороду, например:

$$3\overset{0}{Mg} + \overset{0}{N_2} = \overset{+2}{Mg_3}\overset{-3}{N_2},\ \Delta H < 0$$

Бинарные соединения, в которых степень окисления азота −3, называются *нитридами*. Нитриды металлов — это твердые, тугоплавкие вещества. Нитрид магния Mg_3N_2 образуется (наряду с оксидом) при нагревании магния на воздухе.

Из нитридов наибольшее применение имеет нитрид водорода NH_3 — аммиак. Как вам известно, это в обычных условиях газ с резким запахом. Химические связи в молекуле аммиака образованы за счет трех электронов атома азота и трех электронов трех атомов водорода (рис. 2):

$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + 3\ \cdot H \rightarrow\ :\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{N}} - H$$

Аммиак получают синтезом из простых веществ:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3,\ \Delta H < 0,\ \Delta S < 0$$

Какие свойства должен проявлять аммиак? Связь N — H полярная. В молекуле аммиака на атоме азота, как более электроотрицательного элемента, сосредоточен отрицательный, а на атоме водорода — положительный заряд. Поэтому между молекулами возможна водородная связь.

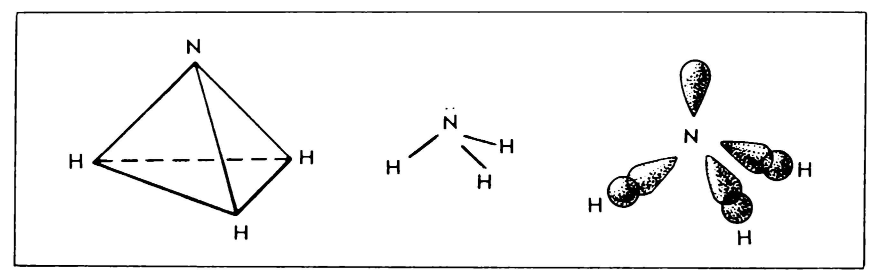


Рис. 2. Молекула аммиака имеет форму треугольной пирамиды: атом N расположен в ее вершине, атомы H — в ее основании.

$$\begin{array}{ccccc} & \mathrm{H} & & & \mathrm{H} \\ & |\ \delta- & & \delta+ & | \\ \mathrm{H}\ - & \mathrm{N}: & \ldots & \mathrm{H}\ - & \mathrm{N}: \\ & | & & & | \\ & \mathrm{H} & & & \mathrm{H} \end{array}$$

Вследствие этого аммиак легко сжижается и имеет высокую теплоту испарения. Последнее определяет применение аммиака в холодильных машинах.

Аммиак очень хорошо растворяется в воде (при температуре 20 °C в 1 объеме воды растворяется около 700 объемов аммиака). Хорошая растворимость объясняется образованием водородной связи между молекулами аммиака и воды:

$$\begin{array}{ccccc} & \mathrm{H} & & & \\ & |\ \delta- & & \delta+ & \\ \mathrm{H}\ - & \mathrm{N}: & \ldots & \mathrm{H}\ - & \mathrm{O} \\ & | & & & | \\ & \mathrm{H} & & & \mathrm{H} \end{array}$$

В аммиаке азот имеет свою низшую степень окисления −3. Поэтому аммиак проявляет восстановительные свойства. Так, он сгорает в кислороде с образованием молекулярного азота и паров воды:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O,$$
$$\Delta H < 0,\ \Delta S > 0$$

При этом выделяется большое количество теплоты.

Прибор для наблюдения горения аммиака в кислороде показан на рисунке 3. Если по внутренней трубке прибора пропускать аммиак, а по внешней — кислород и

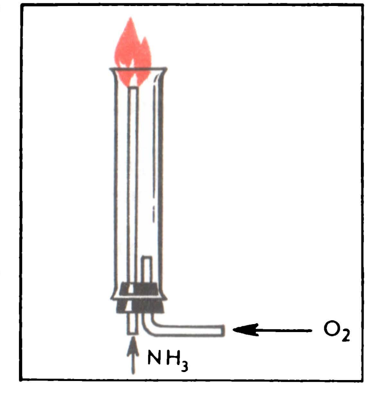


Рис. 3. Аммиак горит с образованием азота и паров воды.

к аммиаку поднести зажженную спичку, то аммиак загорается и горит голубоватым пламенем. Реакция имеет цепной механизм. Поэтому аммиак образует с кислородом или воздухом гремучую смесь.

Аммиак — важнейший продукт азотной промышленности. Его используют в качестве удобрения, для производства азотной кислоты, взрывчатых веществ и азотных удобрений.

?

1. Вычислите плотность аммиака по воздуху. Можно ли собирать аммиак в сосуд способом вытеснения воздуха? Как заполнить сосуд аммиаком? Можно ли собирать аммиак способом вытеснения из сосуда воды?

2. При взаимодействии нитрида магния с водой образуются гидроксид магния и аммиак. Составьте уравнение реакции.

3. Составьте схему изменения степеней окисления химических элементов в реакции горения аммиака с образованием азота. Расставьте коэффициенты в уравнении этой реакции.

4. Почему реакция окисления аммиака кислородом необратима?

5. Как влияет на состояние равновесия синтеза аммиака: а) температура, б) давление?

§ 4. Аммиачная вода

В отличие от азота аммиак очень хорошо растворяется в воде. Почему столь различна растворимость этих газов? В каких случаях газы хорошо растворяются в воде, в каких — плохо?

Проведем опыт по растворению аммиака в воде. Для этого воспользуемся известным вам прибором (см. «Химия-8»).

Верхнюю колбу заполним аммиаком, а нижнюю — водой, к которой добавлено несколько капель раствора фенолфталеина. Если через резиновую трубку вдувать воздух, то вода по стеклянной трубке попадает в верхний сосуд. Достаточно появления нескольких капель воды, как начинает бить фонтан. Вода быстро заполняет верхний сосуд. Вследствие очень хорошей растворимости аммиака в воде в верхнем сосуде создается разряжение. Под давлением атмосферного воздуха вода попадает в верхний сосуд. Обратите внимание, что при растворении аммиака в воде окраска индикатора изменяется — она становится малинового цвета.

Чем объяснить изменение окраски индикатора? Малиновая окраска индикатора свидетельствует о щелочной среде.

В воде концентрация ионов H^+ и OH^- одинакова.

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

При растворении же NH_3 увеличивается концентрация ионов OH^-. Это объясняется тем, что молекулы аммиака взаимодействуют с ионами водорода:

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$$

Образуется сложный ион NH_4^+, который называется ионом *аммония.*

$$\begin{array}{c}H\\|\\H - N: \\|\\H\end{array} + H^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c}H\\|\\H - N - H\\|\\H\end{array}\right]^+$$

В молекуле аммиака у атома азота имеется одна несвязывающая электронная пара. У иона же водорода H^+ орбиталь свободна. Поэтому при сближении иона H^+ и молекулы NH_3 возникает ковалентная связь. Эта связь такая же, как и три остальные в ионе NH_4^+. Только она образована по другому механизму — за счет двухэлектронного облака атома азота и свободной орбитали иона водорода.

Механизм образования ковалентной связи за счет электронной пары одной частицы и свободной орбитали другой, называется *донорно-акцепторным*. Частица, предоставляющая на связь пару электронов, называется *донором* (от латинского donare — дарить. Вспомните: донор — человек, отдающий свою кровь для переливания с лечебной целью больному). А частица, принимающая эту электронную пару на свою свободную орбиталь, называется акцептором (от латинского acceptor — приемщик).

Взаимодействие аммиака с водой можно представить суммарным уравнением:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

или

$$\begin{array}{c}H\\|\\H - N: \\|\\H\end{array} + \begin{array}{c}\\ \\H - \ddot{O}: \\|\\H\end{array} \rightleftarrows \left[\begin{array}{c}H\\|\\H - N - H\\|\\H\end{array}\right]^+ + \left[\begin{array}{c}:\ddot{O}:\\|\\H\end{array}\right]^-$$

Эта реакция обратима. Исследование электрической проводимости раствора аммиака в воде показывает, что в растворе лишь небольшая часть растворенных молекул NH_3 превращается в ионы NH_4^+. Поэтому аммиачная вода пахнет аммиаком, и при стоянии на открытом воздухе и в особенности при нагревании выделяется почти весь растворенный в воде аммиак.

Водный раствор аммиака условно изображают формулой NH_4OH и называют *гидроксидом аммония*. Относят NH_4OH к слабым и нестойким основаниям:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

Аммиачную воду под названием «нашатырный спирт» используют в медицине. (Вдыхание малых количеств аммиака стимулирует работу сердца и нервной системы, поэтому нашатырный спирт дают нюхать при обмороках и отравлениях, например угарным газом CO.)

Как слабую щелочь аммиачную воду широко применяют в химической лаборатории и в быту: при стирке белья и выведении пятен, чистке ковров, ювелирных изделий.

Концентрированные растворы аммиака используют в сельском хозяйстве в качестве азотного удобрения.

?

1. Объясните, какие процессы осуществляются при растворении аммиака в воде. Какие молекулы и ионы присутствуют в водном растворе аммиака?

2. Сравните результаты опытов по растворению в воде аммиака и хлорида водорода (см. «Химия-8»). Чем обусловлено различие окраски кислотно-основного индикатора в растворах аммиака и хлорида водорода?

3. Составьте уравнения реакций аммиака с водой. В каком направлении сместится равновесие в этой системе при: а) нагревании; б) охлаждении; в) добавлении щелочи; г) добавлении кислоты?

4. В XVIII в. аммиак называли «летучей щелочью». Почему появилось такое название?

§ 5. Соли аммония

1. Составьте уравнение реакции аммиака с водой. 2. Какая реакция произойдет при добавлении к аммиачной воде соляной кислоты? Составьте уравнение реакции.

Образование соли аммония можно наблюдать в следующем опыте. Поместим под стеклянным колпаком чашку с концентрированной аммиачной водой и чашку с концентрированной соляной кислотой. Отчетливо наблюдается появление белого дыма. Это образуются мельчайшие кристаллики соли — хлорида аммония.

Хлорид аммония состоит из ионов NH_4^+ и Cl^-. Образование этих ионов можно представить схемой:

$$\begin{matrix} & & H & \\ & & | & \\ H & — & N: & \\ & & | & \\ & & H & \end{matrix} + H — Cl \rightarrow \left[\begin{matrix} & & H & & \\ & & | & & \\ H & — & N & — & H \\ & & | & & \\ & & H & & \end{matrix}\right]^+ + Cl^-$$

Практически все соли аммония растворимы в воде. При этом они в растворе распадаются на ионы аммония и кислотного остатка, например:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$$

$$(NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

В лаборатории аммиак получают из солей аммония действием на них раствора щелочи:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$$

Соли аммония широко используют в качестве удобрений.

?

1. Составьте уравнения реакций получения из аммиака и соответствующей кислоты: а) бромида аммония, б) нитрата аммония. Объясните образование ионов, составляющих эти соли. Можно ли сушить аммиак, пропуская его через концентрированную серную кислоту?

2. Как доказать, что данное вещество является солью аммония? Приведите соответствующие уравнения реакций.

3. Хлорид аммония при высокой температуре реагирует с оксидами металлов. В результате металлическая поверхность очищается от оксидной пленки. На этом основано применение хлорида аммония (нашатыря) при пайке металлов. При восстановлении, например, оксида меди (II) осуществляется реакция:

$$CuO + NH_4Cl \rightarrow Cu + N_2 + CuCl_2 + H_2O$$

Составьте схемы изменения степеней окисления химических элементов и расставьте коэффициенты в схеме реакции.

4. Сколько килограммов 78 %-ной серной кислоты необходимо для получения сульфата аммония из 134,4 л аммиака (при н.у.)?

Лабораторное занятие № 1

Аммиак. Соли аммония

Опыт 1. *Кислотно-основные свойства водного раствора аммиака.*

а) В пробирку налейте 4–5 мл раствора аммиака в воде. С помощью кислотно-основного индикатора установите характер среды раствора. Составьте уравнение реакции, объясняющее характер среды раствора.

б) К 4–5 мл раствора аммиака в воде добавьте 2–3 капли фенолфталеина. Затем приливайте к раствору по каплям разбавленный раствор серной кислоты до исчезновения окраски индикатора. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнение реакции.

На основании приведенных реакций объясните, какие

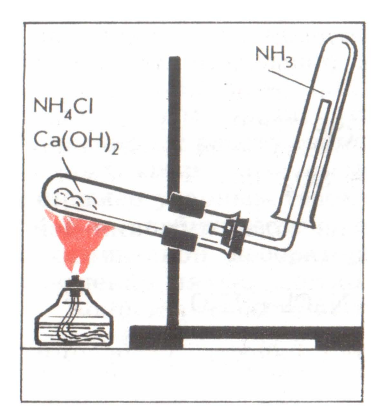


Рис. 4. Аммиак в лаборатории получают действием щелочей на соли аммония.

факторы влияют на состояние равновесия реакции аммиака с водой.

Опыт 2. *Использование раствора аммиака в воде для получения гидроксидов металлов.* В пробирку с 2–3 мл раствора соли алюминия прилейте водный раствор аммиака. Объясните наблюдаемое, составьте уравнение реакции.

Опыт 3. *Получение аммиака и его свойства.* а) Приготовьте смесь из одинаковых объемов хлорида аммония и гидроксида кальция. Пробирку на 1/4 заполните этой смесью. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Пробирку со смесью укрепите в штативе так, чтобы дно пробирки было немного выше ее отверстия (рис. 4). На газоотводную трубку, направленную вверх, наденьте сухую пробирку. (Почему аммиак собирают в перевернутый вверх дном сосуд?)

Пробирку со смесью прогрейте сначала всю, а затем нагревайте в том месте, где находится смесь. Обратите внимание на появление капель воды на стенках пробирки. Когда пробирка для сбора аммиака наполнится (об этом свидетельствует изменение цвета влажной лакмусовой бумажки у отверстия пробирки), осторожно снимите ее, не переворачивая, сейчас же закройте отверстие пробирки большим пальцем. Опустите пробирку в сосуд с водой с несколькими каплями раствора фенолфталеина. Отнимите палец под водой. Почему вода поднялась в пробирку? Когда вода перестанет подниматься, отверстие пробирки закройте под водой большим пальцем и выньте ее из воды. Какой вывод можно сделать о растворимости аммиака в воде? Как объяснить изменение окраски индикатора? Составьте уравнения проведенных реакций, объясните наблюдаемое. Можно ли собирать аммиак под водой?

б) В пробирку внесите немного твердого сульфата аммония. Затем добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия. Экспериментально установите, что выделяется аммиак. (Воспользуйтесь бумажкой, смоченной раствором фенолфталеина.)

Опыт 4. *Образование солей аммония.* К отверстию пробирки с концентрированным раствором аммиака поднесите палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Объясните образование дыма. Опыт повторите, взяв вместо соляной концентрированную азотную кислоту. Составьте уравнения реакций.

О п ы т 5. *Обнаружение солей аммония.* В пробирку налейте 2–3 мл раствора соли аммония и добавьте столько же раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирки нагрейте до кипения и осторожно понюхайте выделяющийся газ. Поднесите к отверстию пробирки бумажку, смоченную раствором кислотно-основного индикатора. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнения реакций.

§ 6. Оксиды азота

1. Составьте формулы оксидов азота, в которых азот проявляет степени окисления +1, +2, +3, +4, +5. **2.** Напишите уравнение реакции окисления оксида азота (II) в оксид азота (IV). Приведите схемы изменения степеней окисления элементов. Укажите окислитель и восстановитель.

Для азота известны оксиды, отвечающие всем возможным его положительным степеням окисления (+1, +2, +3, +4, +5):

$$\overset{+1}{N_2O} \quad \overset{+2}{NO} \quad \overset{+3}{N_2O_3} \quad \overset{+4}{NO_2} \quad \overset{+5}{N_2O_5}$$

Азот с кислородом при обычных условиях не взаимодействует. В XVIII в. было обнаружено, что азот реагирует с кислородом при пропускании электрической искры через воздух. В последующем было доказано, что при этом образуется оксид азота (II):

$$N_2 + O_2 = 2NO; \Delta H > 0, \Delta S > 0$$

Эта реакция возможна лишь при очень высокой температуре (например, в электрическом разряде).

Оксид азота (II) NO легко окисляется кислородом при обычных условиях. Снимем крышку с цилиндра, в котором находится бесцветный газ — оксид азота (II). Над цилиндром тотчас появляется бурое облако — образуется газ оксид азота (IV):

$$2NO + O_2 = 2NO_2, \Delta H < 0$$

Оксид азота (II) с водой не взаимодействует и плохо растворяется в ней. В отличие от оксида азота (II) оксид азота (IV) взаимодействует с водой.

В сосуд с водой (рис. 5) опрокинем цилиндр с оксидом азо-

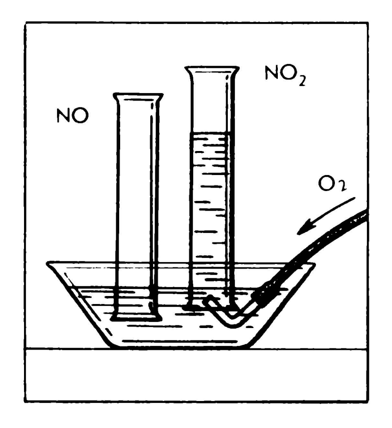


Рис. 5. В присутствии кислорода бесцветный NO легко окисляется в NO_2 бурого цвета, который растворяется в воде с образованием HNO_3 и NO.

та (II). Растворение газа мы не наблюдаем. А теперь введем в цилиндр кислород из газометра, оксид азота (II) тотчас окисляется с образованием бурого газа NO_2. Уровень воды в цилиндре начинает подниматься, что свидетельствует о растворении оксида азота (IV) в воде. Получается бесцветный раствор. Проба кислотно-основным индикатором показывает, что этот раствор имеет кислую реакцию. С помощью химического анализа можно установить, что в растворе присутствует азотная кислота HNO_3.

Реакцию NO_2 с водой можно выразить суммарным уравнением:

$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO, \Delta H < 0$$

$$\begin{array}{l|r} \overset{+4}{N} \rightarrow \overset{+2}{N} & 1 \\ \overset{+4}{N} \rightarrow \overset{+5}{N} & 2 \\ \hline \end{array}$$

$$3\overset{+4}{N} = \overset{+2}{N} + 2\overset{+5}{N}$$

В этом процессе оксид азота (IV) NO_2 играет роль и окислителя и восстановителя.

В технике оксид азота (II) получают окислением аммиака кислородом воздуха при участии катализатора (платина):

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O, \Delta H < 0, \Delta S > 0$$

Эта реакция имеет большое практическое значение для получения кислородсодержащих соединений азота.

?

1. Приведите уравнения реакций окисления аммиака кислородом в: а) присутствии катализатора (платина); б) отсутствии катализатора. Почему эти реакции необратимы?

2. Как влияет на состояние равновесия реакции оксида азота (IV) с водой изменение: а) температуры, б) давления? Как сместить равновесие этой реакции в сторону образования азотной кислоты?

3. Дождевая вода после грозы содержит следы азотной кислоты. Чем это объясняется? Приведите уравнения возможных реакций.

4. Анализ одного из оксидов азота показал, что в 30,0 г этого соединения содержится 14,0 г азота. Какова формула исследуемого оксида азота? Образец другого оксида азота массой 92,0 г содержит 28,0 г азота. Какова формула этого соединения?

5. Вычислите тепловой эффект горения 1 моль аммиака с образованием молекул азота.

§ 7. Оксид азота (V). Нитраты (V)

1. Составьте уравнение реакции оксида азота (V) с водой.

2. Напишите уравнения реакций азотной кислоты: а) со щелочью; б) с основным оксидом. Покажите сущность этих превращений.

Высшей степени окисления азота +5 отвечают:

N_2O_5	HNO_3	$NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$
оксид азота (V)	азотная кислота	соли — нитраты

В обычных условиях оксид азота (V) N_2O_5 — представляет собой бесцветное, твердое вещество. Оксид азота (V) неустойчив.

Один из способов получения оксида азота (V) состоит в окислении оксида азота (IV) озоном:

$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2,\ \Delta H < 0$$

При обычных условиях оксид азота (V) N_2O_5 постепенно разлагается на NO_2 и O_2. При нагревании разлагается со взрывом. Оксид азота (V) N_2O_5 — сильный окислитель.

Как кислотный оксид N_2O_5 с водой образует азотную кислоту. Безводная азотная кислота HNO_3 представляет собой бесцветную жидкость (температура кипения 83 °C). При комнатной температуре и на свету она постепенно разлагается:

$$4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O,\ \Delta H > 0$$

Подобному распаду, но в меньшей степени подвергается HNO_3 и в концентрированных растворах. Так, тлеющая лучинка, погруженная в концентрированную азотную кислоту (рис. 6), разгорается ярким пламенем.

Разбавленные растворы азотной кислоты значительно устойчивее, так как HNO_3 находится в растворе в виде ионов:

$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-$$

Азотная кислота — одна из наиболее сильных кислот. Поскольку азотная кислота летучая,

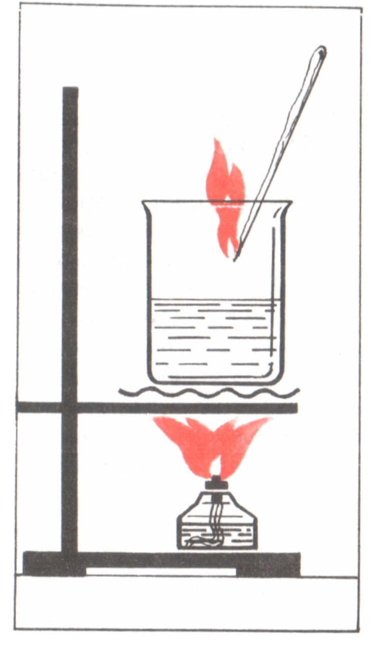


Рис. 6. Азотная кислота — сильный окислитель. В ее парах горит лучинка.

ее можно вытеснить при нагревании из нитратов другой сильной, но нелетучей кислотой, например концентрированной серной:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3\uparrow$$

Равновесие этой реакции смещено в сторону образования летучей азотной кислоты, уходящей из сферы реакции. При конденсации паров образуется концентрированная (дымящая) азотная кислота.

Нитраты активных металлов (KNO_3, $Ca(NO_3)_2$) значительно устойчивее к нагреванию, чем сама азотная кислота. Разложение нитратов щелочных металлов, например $NaNO_3$, происходит лишь при довольно сильном нагревании (выше 300 °C):

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$

Нагреем нитрат натрия или калия в пробирке. Соль плавится, а при дальнейшем нагревании разлагается. Если бросить в пробирку кусочек раскаленного угля, то уголь сгорает в выделяющемся кислороде.

Нитрат калия используют для изготовления черного пороха, представляющего собой смесь нитрата калия, древесного угля и серы (приблизительного состава $KNO_3 + 3C + S$). Нитрат аммония входит в состав взрывчатых смесей (аммониты), применяемых при взрывных работах. Нитраты находят применение в пиротехнике (пиротехнические смеси).

Нитраты калия, кальция и аммония применяют в качестве минеральных удобрений.

Все нитраты хорошо растворяются в воде.

?

1. Приведите примеры реакций, которые характеризуют азотную кислоту как типичного представителя кислот.

2. Как влияет на состояние равновесия реакции разложения азотной кислоты изменение: а) температуры; б) давления?

3. Будут ли подвергаться гидролизу (разложению водой) следующие соли: а) нитрат железа (III); б) нитрат натрия; в) нитрат меди (II)? Ответ обоснуйте и, если необходимо, приведите уравнения реакций.

4. Один из способов распознавания нитратов основан на том, что если на раскаленный древесный уголь бросить щепотку нитрата, то происходит вспышка. Объясните сущность процесса.

5. Если стакан, в котором растворяют нитрат аммония, поставить на смоченную водой тонкую фанерную дощечку, то она примерзает ко дну стакана. Почему это происходит? Какой фактор — энергетический или энтропийный — определяет процесс растворения нитратов?

6. Какие свойства нитратов (V) определяют их применение в составе пороха, взрывчатых веществ?

§ 8. Окислительные свойства азотной кислоты

1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными? 2. Составьте уравнение реакции меди с концентрированной серной кислотой (см. «Химия-8»). В чем сущность этой реакции? 3. Приведите уравнение реакции распада концентрированной азотной кислоты при нагревании. Какие элементы изменяют степень окисления при распаде HNO_3?

Азотная кислота — сильный окислитель, окисляет многие простые и сложные вещества. Так, она окисляет почти все металлы. При взаимодействии азотной кислоты с металлами водород обычно не выделяется. В этом отношении азотная кислота ведет себя подобно концентрированной серной кислоте (см. «Химия-8»).

В колбу с кусочками меди прильем концентрированную азотную кислоту и слегка нагреем. Выделяется бурый газ — оксид азота (IV). Раствор приобретает синюю окраску — образуются гидратированные ионы меди Cu^{2+}. Таким образом, уравнение реакции меди с концентрированной азотной кислотой следующее:

$$Cu + \underset{(конц.)}{HNO_3} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$\begin{array}{c|c} \overset{0}{Cu} \rightarrow \overset{+2}{Cu} & 1 \\ \overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+4}{N} & 2 \end{array}$$

$$\overset{0}{Cu} + 2\overset{+5}{N} = \overset{+2}{Cu} + 2\overset{+4}{N}$$

Всегда ли взаимодействие азотной кислоты с металлами приводит к восстановлению ее до оксида азота (IV) ?

Продукты восстановления азотной кислоты зависят как от активности металла, так и от концентрации азотной кислоты. Так, мы убедились на опыте, что концентрированная азотная кислота восстанавливается до оксида азота (IV) NO_2 при взаимодействии с малоактивными металлами (Cu, Pb, Sn, Ag, Hg).

Разбавленная азотная кислота с подобными же металлами восстанавливается преимущественно до оксида азота (II):

$$3Cu + \underset{(разб.)}{8HNO_3} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$\begin{array}{c|c} \overset{0}{Cu} \rightarrow \overset{+2}{Cu} & 3 \\ \overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+2}{N} & 2 \end{array}$$

$$3\overset{0}{Cu} + 2\overset{+5}{N} = 3\overset{+2}{Cu} + 2\overset{+2}{N}$$

В случае взаимодействия с разбавленной азотной кислотой активных металлов (Ca, Mg, Al, Zn) образуются соединения азота в низких степенях окисления (N_2O, N_2, NH_3).

Следует отметить, что металлы алюминий, железо, хром в концентрированной азотной кислоте покрываются с поверхности защитной оксидной пленкой, которая в кислоте не растворяется.

Эти металлы *пассивируются*. Поэтому концентрированную азотную кислоту (96–98%-ную) хранят и перевозят в стальных цистернах.

Благородные металлы (платина Pt, золото Au и др.) азотная кислота не окисляет.

Азотная кислота окисляет многие неметаллы. При этом образуются соответствующие неметаллу либо кислота, либо оксид.

Например, сера при нагревании в концентрированной азотной кислоте превращается в серную кислоту:

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$$

$$\begin{array}{c|c} \overset{0}{S} \rightarrow \overset{+6}{S} & 1 \\ \overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+4}{N} & 6 \\ \hline \end{array}$$

$$\overset{0}{S} + 6\overset{+5}{N} = \overset{+6}{S} + 6\overset{+4}{N}$$

Уголь превращается в оксид углерода (IV):

$$C + 4HNO_3 = CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

$$\begin{array}{c|c} \overset{0}{C} \rightarrow \overset{+4}{C} & 1 \\ \overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+4}{N} & 4 \\ \hline \end{array}$$

$$C + 4\overset{+5}{N} = \overset{+4}{C} + 4\overset{+4}{N}$$

Рис. 7. В концентрированной азотной кислоте воспламеняется скипидар.

Азотная кислота окисляет также многие органические соединения. Так, при действии дымящей азотной кислоты воспламеняется скипидар (рис. 7), солома, бумага, древесные опилки; она разрушает шерсть, разъедает кожу, окрашивает ее в желтый цвет. *При работе с азотной кислотой надо соблюдать особую осторожность!*

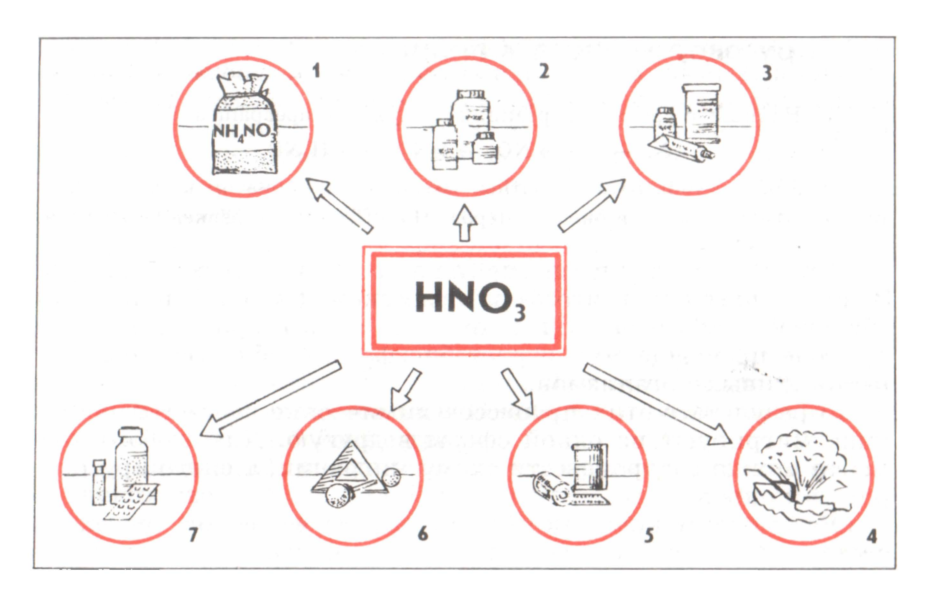


Рис. 8. Азотная кислота применяется для получения удобрений (*1*), лаков (*2*), красителей (*3*), взрывчатых веществ (*4*), фотопленки (*5*), полимеров (*6*), лекарственных веществ (*7*).

Концентрированная (дымящая) азотная кислота применяется в ракетной технике в качестве окислителя ракетного топлива. Области применения азотной кислоты показаны на рисунке 8.

?

1. Составьте уравнения реакций концентрированной азотной кислоты со свинцом с образованием нитрата свинца (II) и: а) NO; б) NO_2.

2. При нагревании 1 г сплава, содержащего золото и серебро, с азотной кислотой образовалось 0,78 г нитрата серебра. Найдите состав сплава в массовых долях (%).

3. При каких условиях осуществляются следующие превращения:

$$N_2 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2?$$

Составьте уравнения реакций.

4. Приведите три способа получения нитрата меди (II).

5. Взаимодействие меди с концентрированной азотной кислотой — процесс экзотермический ($\Delta H < 0$). Является ли этот процесс обратимым?

6. Составьте три уравнения реакций разбавленной азотной кислоты с активными металлами. Выделяется ли аммиак в данных случаях? Дайте объяснение.

§ 9. Круговорот азота в природе

1. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

$$N_2 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$

2. При взаимодействии азотной кислоты с карбонатом кальция образуется нитрат кальция и оксид углерода (IV). Составьте уравнение реакции.

Химические процессы протекают во всех трех оболочках Земли — твердой (литосфера), жидкой (гидросфера), газообразной (атмосфера). Значительную роль в происходящих в природе превращениях играет биосфера — область существования живых организмов.

В результате этих процессов химические элементы постоянно мигрируют из одной сферы в другую. Для любого элемента можно воспроизвести схему миграции, т.е. его круговорота в природе.

Рассмотрим некоторые из процессов взаимного перехода азота воздуха, и соединений азота в почве, в растениях и животных (см. форзац II).

Из курса биологии вам известно, что азот входит в состав белков и, следовательно, определяет существование растений и животных. Животные и большинство растений не могут усваивать азот из воздуха и органических веществ, содержащихся в почве. Азот растения потребляют из соединений, содержащихся в почве в виде ионов NH_4^+ и NO_3^-. В растениях осуществляется синтез белков. А растения частично поедаются травоядными животными, и белковые вещества попадают в организм животных. Останки растений и животных под воздействием особых бактерий разлагаются и в результате сложных биохимических процессов вновь превращаются в неорганические соединения азота. Эти соединения вновь усваиваются растениями, и тем самым замыкается цикл превращений: азот почвы — азот растений и животных.

При грозовых разрядах атмосферный азот взаимодействует с кислородом и образуется оксид азота (II). В результате последовательных реакций оксид азота (II) превращается в азотную кислоту, которая с дождем попадает в почву и при взаимодействии с некоторыми минералами (например, оксидами металлов, карбонатами) переходит в нитраты.

Связывание молекулярного азота в основном осуществляется в биосфере за счет жизнедеятельности обитающих в почве *азотфиксирующих бактерий*. Эти микроорганизмы селятся на корнях некоторых бобовых растений (клевер, люцерна, люпин и др.), образуя клубеньки.

В природе осуществляются одновременно и обратные процессы: распад азотсодержащих соединений и выделение свободного азота в атмосферу. К этому приводит жизнедеятель-

ность некоторых бактерий. Превращение азота органических веществ в свободный азот происходит и при лесных пожарах.

Таким образом, в природе постоянно осуществляются процессы образования соединений из атмосферного азота, с одной стороны, и процессы разложения соединений до свободного азота — с другой. Между этими противоположными процессами в природе поддерживается некоторое равновесие.

На круговорот азота в природе существенное влияние оказывает деятельность человека. Так, с урожаем сельскохозяйственных культур с полей уносятся соединения азота (ежегодно около 100 млн. т). Это ведет к снижению содержания соединений азота в почве, а значит, и к снижению урожайности сельскохозяйственных культур. Для повышения урожайности сельскохозяйственных растений в почву вносят азотные удобрения и сеют бобовые травы.

До начала XX в. единственным сырьем, содержащим соединения азота, была чилийская селитра $NaNO_3$. Она использовалась как удобрение и для производства азотной кислоты. Однако резко возросшая потребность в азотной кислоте (производство взрывчатых веществ и азотных удобрений) обусловила необходимость получения соединений азота непосредственно из атмосферного воздуха. Так возникла *проблема связанного азота.*

В настоящее время проблема связанного азота решается путем получения аммиака из азота и водорода:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

В связи с ростом населения земного шара и увеличением потребности в сельскохозяйственной продукции, а значит и в азотных удобрениях, должно резко возрасти их производство. Поэтому идет интенсивный поиск новых экономически приемлемых путей фиксации атмосферного азота. Один из путей поиска — раскрытие сущности биологических и химических процессов деятельности азотфиксирующих бактерий, чтобы имитировать ее в промышленных масштабах.

?

1. Составьте схему круговорота азота в природе, используя форзац II.

2. Напишите уравнения реакций последовательных превращений молекулярного азота в нитраты почвы.

3. Чем объяснить, что на полях, где высевалась люцерна и клевер, увеличивается урожайность других сельскохозяйственных культур?

4. Почему экономически нецелесообразно получать соединения азота непосредственно из воздуха взаимодействием азота и кислорода?

5. Сформулируйте закон Авогадро. Почему химическое взаимодействие газообразных веществ друг с другом осуществляется при строго определенном соотношении их объемов?

6. Какой объем водорода и азота необходим для получения прямым синтезом 2240 л аммиака (при н.у.), если выход продукта составляет 95% от теоретического?

§ 10. Теоретическое обоснование производства аммиака

Ответьте на вопросы 1, 2 «Памятки к изучению химического производства».

Памятка к изучению химического производства

1. Из какого сырья (промежуточных продуктов) и с помощью каких реакций можно получить данный продукт?
2. Как создать условия протекания реакции с наибольшим выходом продукта (смещение химического равновесия)?
3. При каких условиях реакция протекает с наибольшей скоростью?
4. С помощью каких приемов можно осуществить теплообмен (использование теплоты реакции)?
5. С помощью каких приемов можно осуществить полноту гетерогенных процессов (растворение твердых веществ и газов, горение и пр.)?
6. С помощью какой технологической схемы и какого оборудования можно обеспечить получение продукта при максимально эффективном использовании сырья и энергии?

Как вам известно, основная задача производства — получение продукта наиболее экономичным путем. Для этого необходимо прежде всего найти оптимальные условия, при которых достигается наибольший выход продукта и процесс осуществляется с большой скоростью.

Выясним, какие условия являются оптимальными для синтеза аммиака. Необходимую информацию можно получить из следующего уравнения реакции:

$$\underbrace{3H_2 + N_2}_{4\ \text{моль}} \rightleftarrows \underset{2\ \text{моль}}{2NH_3};\ \Delta H < 0,\ \Delta S < 0$$

Эта реакция обратимая. В ходе реакции устанавливается химическое равновесие. Реакция протекает между газами с уменьшением объема ($\Delta S < 0$). Реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$).

Привлечем теоретические положения для выяснения условий сдвига химического равновесия в сторону образования аммиака. Поскольку реакция экзотермическая, равновесие сместится в сторону образования аммиака при понижении температуры. Реакция идет с уменьшением объема. Равновесие сместится в сторону образования аммиака при повышении давления (рис. 9).

Но возникает вопрос: сколь неограниченно можно понижать температуру и повышать давление?

Как вы знаете, при низких температурах мала скорость реакции. Поэтому выход аммиака оказывается незначительным. Для того чтобы синтез аммиака протекал с высокой скоростью и при возможно низкой температуре, необходим катализатор.

В свою очередь применение очень высоких давлений приводит к возрастанию стоимости оборудования. Кроме того, увеличивается затрата энергии на сжатие газовой смеси.

В настоящее время наибольшее распространение получили установки синтеза аммиака, работающие под давлением порядка 30 МПа и температуре 450—550 °С как экономически наиболее целесообразные.

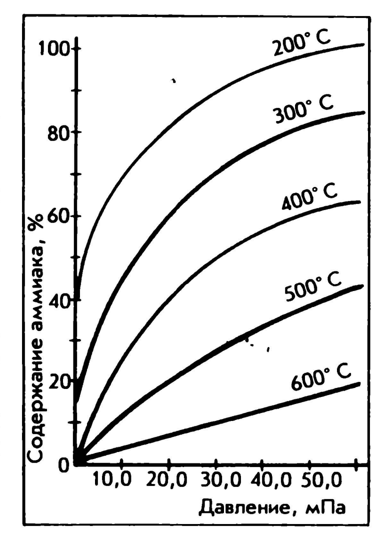


Рис. 9. Содержание аммиака в азотоводородной смеси ($3H_2$+ +N_2) зависит от давления и температуры.

1. Как влияют энергетический и энтропийный факторы на протекание прямой и обратной реакции в системе, содержащей газообразные азот, водород, аммиак?

2. По рисунку 9 определите равновесную концентрацию аммиака при 500 °С и давлении: а) 20 МПа; б) 40 МПа; в) 60 МПа. Почему не превращается полностью азотоводородная смесь в аммиак? Предложите, как использовать в данном синтезе непрореагировавшую азотоводородную смесь.

3. Воспроизведите на память график влияния давления на равновесный выход аммиака в реакции:

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

4. Как, используя принцип противотока, поддерживать оптимальную температуру в зоне катализатора, если реакция является экзотермической?

§ 11. Производство аммиака

По вопросам «Памятки к изучению химического производства» попробуйте составить схему производства аммиака.

Теоретическое обоснование данного процесса определяет выбор рациональной технологической схемы производства, а

также устройство отдельных аппаратов. Схема производства аммиака должна включать следующие стадии:

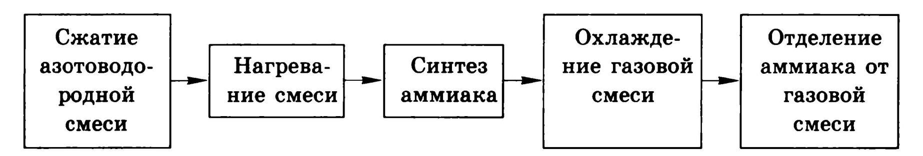


Схема производства аммиака показана на рисунке 10. Азотоводородная смесь (3 объема H_2 и 1 объем N_2) подвергается сжатию в компрессоре и подается в колонну синтеза.

Как сообщить азотоводородной смеси необходимую температуру и поддержать *оптимальную температуру* в зоне катализатора? Очевидно, нужно использовать для этого *принцип*

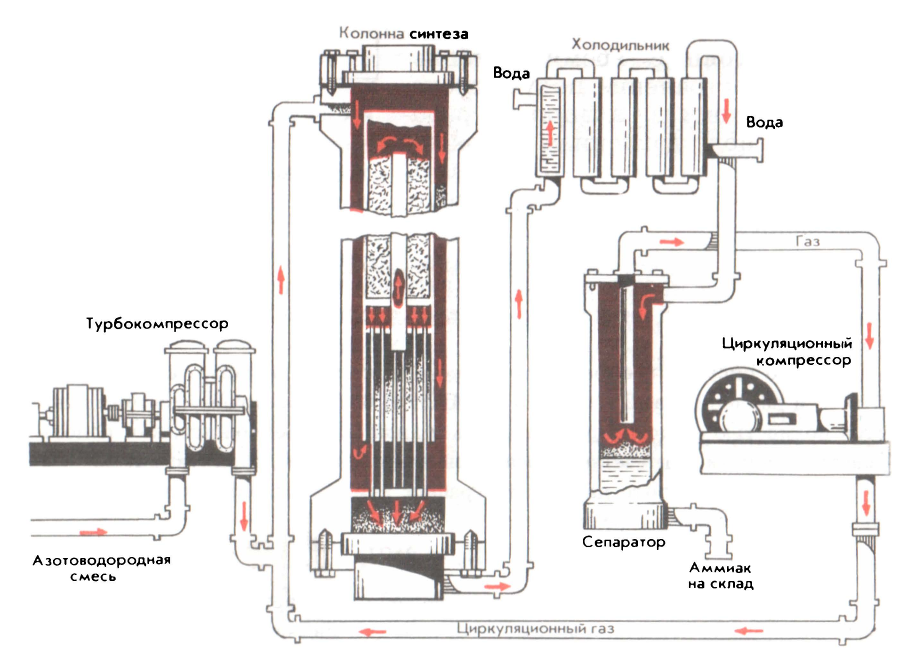


Рис. 10. Схема производства аммиака. Очищенная (от пыли, масел, водяных паров, кислорода) азотоводородная смесь поступает в турбокомпрессор. После сжатия смесь попадает в колонну синтеза через кольцевое пространство между ее стенками. Пройдя между труб теплообменника, нагретая смесь газов поступает на катализатор. Образовавшаяся смесь $NH_3 — N_2 — H_2$ проходит по трубам теплообменника и попадает в холодильник, а затем в сепаратор. Отделенный в сепараторе от смеси газов жидкий аммиак поступает на склад. Непрореагировавшая смесь $N_2 — H_2$ с помощью циркулярного насоса снова поступает в колонну синтеза.

теплообмена. Азотоводородная смесь должна подогреваться за счет теплоты прореагировавших газов. Для этого газовую смесь пропускают через кольцевое пространство между двойными стенками колонны синтеза. С этой же целью в колонну синтеза помещают трубчатый теплообменник, в котором азотоводородная смесь проходит между трубами теплообменника, а по трубам *противотоком* проходит прореагировавшая газовая смесь. Как вы знаете, утилизация теплоты реакции — один из важных принципов химического производства. Соблюдение этого принципа позволяет снизить расход энергии.

Из теплообменника по осевой трубе азотоводородная смесь поступает в катализаторную коробку на катализатор. В качестве промышленного катализатора синтеза аммиака используют губчатое железо с примесью некоторых веществ (Al_2O_3, K_2O).

Вы знаете, катализатор в присутствии некоторых веществ — каталитических ядов — теряет активность. Для железного катализатора ядами являются кислород и кислородные соединения (водяной пар, оксиды углерода), масло, пыль и др. Поэтому азот и водород, идущие на синтез, подвергаются тщательной очистке.

Выходящий из колонны синтеза газ содержит 10—12% аммиака. Образовавшийся аммиак и непрореагировавшие газы по трубкам теплообменника поступают в холодильник, где аммиак сжижается. Жидкий аммиак отделяется от газовой смеси в сепараторе и поступает на склад готовой продукции. Непрореагировавшие газы смешиваются с новой порцией азотоводородной смеси, которая направляется в колонну синтеза. Тем самым соблюдается еще один важный принцип химического производства для повышения выхода продукта — *принцип циркуляции*.

Жидкий аммиак хранят и перевозят в стальных баллонах и стальных резервуарах (танках).

?

1. Как реализуются в производстве аммиака теоретически найденные оптимальные условия его синтеза и отделения от газовой смеси? Как воплощаются принципы теплообмена, противотока и циркуляции в синтезе аммиака? Что обеспечивается соблюдением указанных принципов?

2. Каким образом в зоне катализатора поддерживается оптимальная температура?

3. По рисунку 10 объясните назначение каждого из аппаратов технологической схемы производства аммиака. Объясните принцип действия колонны синтеза и холодильника.

4. Корпус колонны синтеза аммиака делают из стали. Известно, что при высокой температуре и высоком давлении водород и аммиак разру-

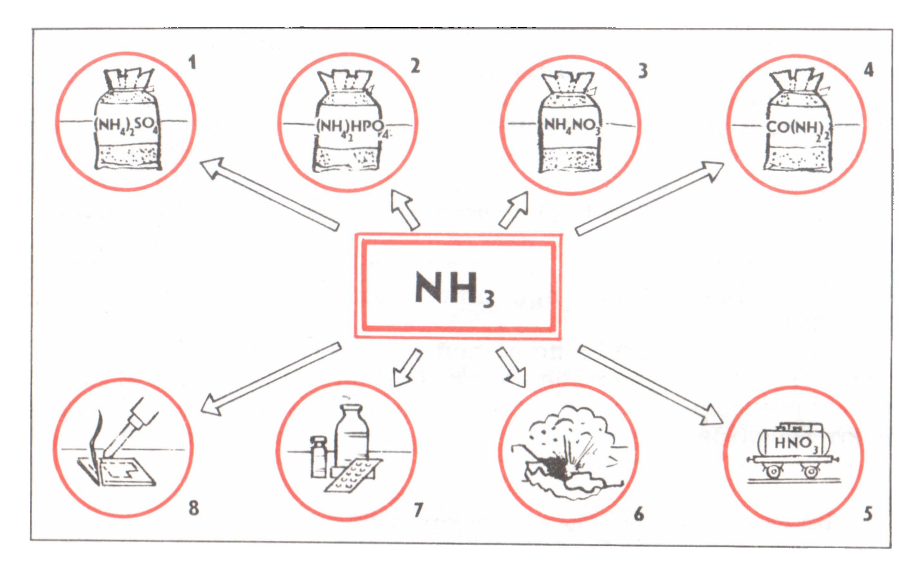


Рис. 11. Где и для чего применяется аммиак?

шают сталь. По рисунку 10 объясните, какое инженерное решение позволяет защитить корпус колонны синтеза аммиака от химического разрушения.

5. Какой объем водорода необходим (при н.у.) для производства 5 т аммиака? Выход продукта благодаря использованию циркуляции составляет 95%.

6. По рисунку 11 составьте рассказ об областях применения аммиака.

§ 12. Производство азотной кислоты

1. Составьте уравнения реакций следующих превращений: $NH_3 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3$. **2.** Как влияют температура и давление на состояние равновесия: а) реакции окисления NO в NO_2; б) взаимодействия NO_2 с водой? **3.** Предложите способ утилизации теплоты реакции окисления аммиака. **4.** Ответьте на вопросы «Памятки к изучению химического производства» (см. с. 30).

Производство азотной кислоты складывается из двух стадий:

1) получение оксида азота (II); 2) окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV) и реакция последнего с водой.

Промышленное получение оксида азота (II) основано на окислении аммиака:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O, \ \Delta H < 0$$

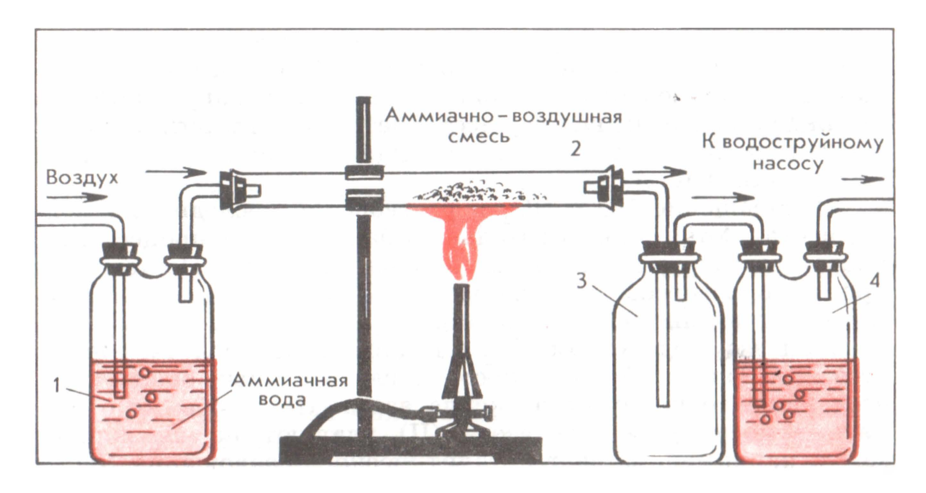


Рис. 12. Прибор для демонстрации окисления аммиака: *1* — склянка с аммиачной водой, *2* — трубка с катализатором, *3* — банка с воздухом, *4* — склянка с водой.

На второй стадии производства азотной кислоты одновременно протекают реакции:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$
$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO$$

Проведем указанные процессы в приборе (рис. 12). Воздух, пробулькивая через аммиачную воду в склянке *1*, увлекает с собой аммиак. Образуется аммиачно-воздушная смесь, которая попадает в трубку *2* с катализатором (порошкообразное железо). При комнатной температуре каких-либо изменений при пропускании смеси газов через трубку не наблюдается. Если же нагреть трубку с катализатором, то происходит окисление аммиака. Об этом можно судить по появлению в сосуде *3* бурого газа и изменению окраски индикатора, добавленного в воду сосуда *4*.

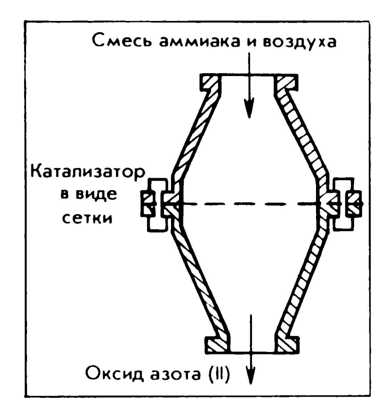


Рис. 13. В промышленности окисление аммиака осуществляется в контактном аппарате. Аммиачно-воздушная смесь проходит через сетки катализатора, и за счет его действия аммиак окисляется кислородом.

В промышленности окисление аммиака осуществляется (при 750—800 °С) в контактном аппарате (рис. 13). В качестве катализатора используют платинородиевые сплавы в виде сетки, сплетен-

ной из тонких нитей. При окислении выделяется большое количество теплоты. Поэтому выходящие из контактного аппарата газы (содержащие около 11% NO) направляют на охлаждение. Последнее осуществляется в котле-утилизаторе, в котором производится водяной пар за счет использования (утилизации) теплоты газа.

Превращение NO в NO_2 и растворение последнего в воде осуществляются в поглотительных башнях. Эти процессы сопровождаются уменьшением объема системы. Поэтому их протеканию способствует повышенное давление (обычно применяют давление 0,3—0,8 МПа).

При взаимодействии NO_2 с водой кроме кислоты образуется NO. Таким образом, после поглотительных башен остается какое-то количество оксида азота (II). Чтобы не отравлять атмосферу, оксид азота (II) удаляют из выхлопных газов, например, за счет каталитического разложения NO на азот и кислород.

По рассмотренному способу получают разбавленную азотную кислоту (50—60%-ную). Она используется в производстве удобрений.

Концентрированную азотную кислоту (98%-ную) получают взаимодействием с водой жидкого оксида азота (IV) и кислорода:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4HNO_3,\ \Delta H < 0,\ \Delta S < 0$$

Этот процесс осуществляется под давлением (5 МПа).



1. Составьте уравнение реакции оксида азота (IV) с водой. Почему с помощью этой реакции не удается получить концентрированную азотную кислоту? Если вы затрудняетесь с ответом, повторите § 6.

2. Почему при получении концентрированной азотной кислоты применяется довольно высокое давление?

3. Какие металлы не разрушаются концентрированной азотной кислотой и чем это объясняется?

4. Сколько требуется в сутки аммиака для производства азотной кислоты в агрегате производительностью 1000 т в сутки в расчете на 100%-ную кислоту, если выход оксида азота (II) составляет 98%, а последующее превращение NO в HNO_3 осуществляется на 99%?

5. Составьте схему расстановки коэффициентов в уравнении реакции получения концентрированной азотной кислоты из жидкого NO_2.

6. При нарушении технологического режима завода, производящего азотную кислоту, поднимается над выхлопными трубами рыжий «лисий хвост» газов, которые губительно действуют на окружающие растения. Чем объясняется появление «лисьего хвоста» и губительное действие газов на растения? Каким образом устраняют появление «лисьего хвоста»?

§ 13. Азотные удобрения

1. Сульфат аммония получают как побочный продукт в производстве кокса. Образующийся при коксовании угля аммиак поглощают разбавленной серной кислотой. Приведите уравнение этой реакции. 2. Как можно получить кальциевую селитру (нитрат кальция)? 3. Предложите схему получения нитрата аммония (аммонийной селитры) в промышленности.

Для повышения урожайности сельскохозяйственных культур решающее значение имеет внесение в почву элементов, необходимых для роста и развития растений. При этом не только возрастает урожайность, но и улучшается качество сельскохозяйственных культур, например увеличивается содержание белков в злаках, повышается содержание сахара в винограде и сахарной свекле, крахмала в картофеле и пр. Необходимые для растений элементы вводят в почву в виде органических и неорганических (минеральных) удобрений. К органическим удобрениям относятся навоз, торф и др. Минеральные удобрения являются продуктами химической переработки минерального сырья.

Элементами роста и развития растений называют азот, фосфор, калий. Поэтому в наибольших количествах необходимо вносить в почву удобрения, содержащие эти элементы. Кроме того, для нормального роста и развития растений необходимы многие другие элементы, некоторые из них в очень небольших (микро) количествах. Эти элементы называют *микроэлементами*, а удобрения — *микроудобрениями*. В живом организме микроэлементы — составная часть ферментов, катализирующих биохимические процессы. Производство минеральных удобрений и применение их в земледелии — основа основ подъема продуктивности сельского хозяйства.

В минеральных удобрениях азот входит в состав иона аммония NH_4^+, нитрат-иона NO_3^- и некоторых других.

В таблице 2 приведены некоторые сведения об азотных удобрениях.

Таблица 2. **Виды азотных удобрений**

Название удобрения	Характеристика удобрения		
	агрегатное состояние	основной компонент	массовая доля азота, %
Аммонийная селитра	Твердое	NH_4NO_3	34—34,8
Сульфат аммония	Твердое	$(NH_4)_2SO_4$	20,5—20,8
Карбамид (мочевина)	Твердое	$CO(NH_2)_2$	Не менее 46
Аммиачная вода	Жидкое	$NH_3 + H_2O$	16,5—20,8
Жидкие удобрения	Жидкое	$NH_3 + NH_4NO_3 + H_2O$	37—41

По агрегатному состоянию удобрения бывают твердыми и жидкими (жидкий аммиак, раствор аммиака в воде, растворы удобрений в аммиачной воде или жидком аммиаке). Все азотные удобрения хорошо растворимы в воде. Азотные удобрения стимулируют рост и увеличение зеленой массы растений, т. е. в основном влияют на рост вегетативных (зеленых стеблей и листьев).

Одним из наиболее ценных азотных удобрений является аммонийная селитра NH_4NO_3, в которой азот находится в двух усвояемых растениями формах: ионе аммония NH_4^+ и нитрат-ионе NO_3^-. Нитрат аммония представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, весьма гигроскопическое (поглощает воду). Поэтому при хранении и перевозке аммонийная селитра слеживается. Этот недостаток можно уменьшить за счет ее *гранулирования* — получение гранул селитры (размером 1—4 мм).

Промышленное получение аммонийной селитры основано на реакции газообразного аммиака с разбавленной азотной кислотой:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3, \Delta H < 0$$

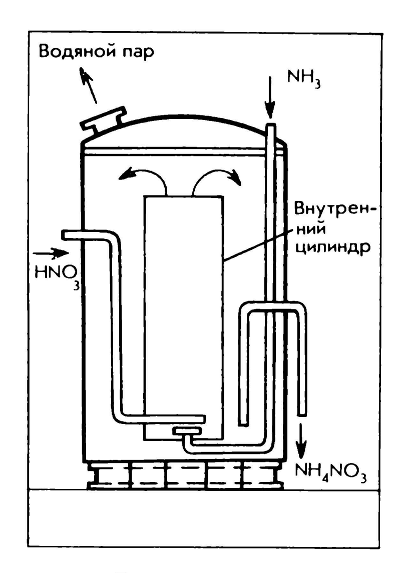


Рис. 14. В аппарате для получения нитрата аммония сверху подается азотная кислота, а снизу аммиак. Образовавшийся раствор селитры переливается из внутреннего цилиндра и далее поступает на концентрирование.

Промышленный аппарат, в котором осуществляется эта реакция, показан на рисунке 14. В аппарат (реактор-нейтрализатор) непрерывно подаются аммиак и азотная кислота. Из аппарата выводится раствор аммонийной селитры. Процесс образования NH_4NO_3 экзотермический. При его протекании за счет выделяющейся теплоты часть воды из раствора испаряется и выводится в виде пара. Полученный раствор селитры далее упаривают до высококонцентрированного раствора. Этот раствор (плав) направляют на гранулирование.

Гранулирование селитры осуществляется при разбрызгивании ее раствора (плава). При охлаждении воздухом капли раствора затвердевают в виде гранул.

Наиболее концентрированным азотным удобрением является карбамид (мочевина) $CO(NH_2)_2$ — бесцветное кристаллическое, растворимое в воде вещество.

В настоящее время большое внимание уделяется жидким удобрениям. Применение таких удобрений повышает производительность труда при их транспортировке, хранении и внесении на поля.

Поскольку азотные удобрения хорошо растворимы в воде, значительная их часть может уноситься с полей дождями, талыми водами в водоемы. Это приводит к обильному размножению водорослей, при отмирании которых выделяется отравляющий все живое сероводород. Загрязнение водоемов наносит значительный ущерб рыбному хозяйству. Сегодня ведутся работы по выпуску удобрений, например, в капсулах, т. е. в таком виде, чтобы они не вымывались.

?

1. Предложите способ получения удобрения, содержащего смесь NH_4NO_3 и $(NH_4)_2SO_4$.

2. Какой объем 50%-ной азотной кислоты (ρ = 1,31 г/см³) необходим для получения 1 т нитрата аммония, если не учитывать потерь?

3. В хозяйство привезли аммонийную и калийную селитры — удобрения, очень похожие по внешнему виду. Агроному надо внести под томаты удобрение, содержащее калий. Как в сельской лаборатории различить эти удобрения? Напишите соответствующие уравнения реакций.

§ 14. Фосфор

1. Перед тем как читать параграф, ответьте для элемента фосфора на вопросы 1—3 «Памятки к изучению химического элемента». **2.** В чем сущность явления аллотропии? Приведите примеры аллотропических видоизменений химического элемента. **3.** Какие кристаллические решетки называются: а) атомными; б) молекулярными? Приведите примеры простых веществ, имеющих такие кристаллические решетки.

Фосфор по числу валентных электронов ($3s^23p^3$) является аналогом азота:

E ↑ ↑↓ 3s   ↑ ↑ ↑ 3p

По сравнению с азотом атомы фосфора имеют больший размер и характеризуются меньшей энергией ионизации. Поэтому у фосфора признаки неметаллического элемента проявляются несколько слабее, чем у элемента азота. Это проявляется, в частности, в том, что для фосфора степень окисления +5 более характерна, а степень окисления −3 менее характерна, чем для азота.

Фосфор относится к весьма распространенным элементам Земли. Соединения фосфора — обязательная составная часть

животных и растительных организмов. Так, фосфаты кальция входят в состав костей и зубов, придавая им твердость. Соединения фосфора содержатся в некоторых белковых веществах (нервная и мышечная ткани). Содержание фосфора в организме человека около 1% (по массе).

Фосфор образует несколько аллотропических видоизменений: *белый фосфор* имеет молекулярную решетку, состоящую из молекул P_4. Поэтому он легкоплавок, летуч. Белый фосфор растворяется в органических растворителях; весьма ядовит. *Красный фосфор* получил название за красно-бурый цвет. Как все вещества с атомной решеткой, красный фосфор нерастворим ни в каких растворителях; он нелетуч.

Красный фосфор в сравнении с белым химически значительно менее активен. Так, если белый фосфор на воздухе самовоспламеняется при 50 °С, то красный — выше 250 °С. При горении фосфора образуется оксид фосфора (V). Вследствие высокой химической активности белый фосфор хранят под водой и по возможности в темноте, так как на свету он превращается в красный фосфор.

Белый фосфор медленно окисляется кислородом воздуха уже при обычных условиях. При этом окисление фосфора сопровождается свечением, которое хорошо видно в темноте. Первых исследователей фосфора удивила эта его способность, отсюда и появилось название: «фосфор» по-гречески означает «светоносный».

Свечение фосфора при медленном окислении — один из примеров реакций, при которых химическая энергия непосредственно превращается в световую. Подобные превращения наблюдаются и при других химических и биохимических процессах (например, при «свечении» моря).

Фосфор получают взаимодействием природного фосфата кальция с углем (коксом) и оксидом кремния (IV) в электропечах:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 = P_4\uparrow + 10CO\uparrow + 6CaSiO_3$$

Этот процесс сильно эндотермичен ($\Delta H > 0$). Его возможность определяет энтропийный фактор ($\Delta S > 0$), так как образуются газообразные P_4 и CO. Следовательно, для протекания этой реакции необходимо нагревание, чтобы $|T\Delta S| > |\Delta H|$.

Рассматриваемую реакцию можно объяснить следующим образом. Состав $Ca_3(PO_4)_2$ можно представить в виде $3CaO \cdot P_2O_5$. При нагревании происходит взаимодействие основного оксида CaO с кислотным оксидом:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3,$$

а P_2O_5 восстанавливается углем:

$$2P_2O_5 + 10C = P_4 + 10CO$$

Фосфор применяют для производства фосфорной кислоты. При горении фосфора образуется густой дым, поэтому фосфор используют для изготовления дымовых снарядов, бомб. Красный фосфор применяют в спичечном производстве (рис. 15). Головка спичек имеет в своем составе горючее вещество (например, сульфид сурьмы) и энергичный окислитель (например, бертолетову соль). При трении головки спички о намазку спичечной коробки красный фосфор, входящий в состав намазки, загорается, окисляясь бертолетовой солью, и воспламеняется сульфид сурьмы — спичка вспыхивает.

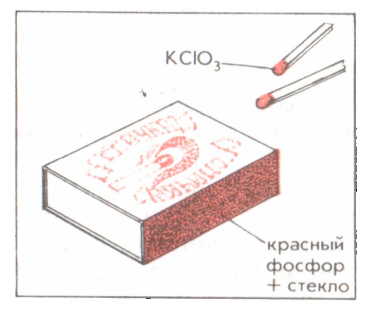


Рис. 15. Фосфор применяется в спичечном производстве.

1. Почему физические свойства и химическая активность белого фосфора резко отличаются от соответствующих свойств красного фосфора? Как легче всего отделить красный фосфор от белого?

2. Плотность паров фосфора по отношению к воздуху при 800 °С составляет 4,27 г/см³, а при 1500 °С она уменьшается в два раза. Из скольких атомов состоят молекулы фосфора в указанных условиях?

3. Как доказать, что белый и красный фосфор являются аллотропическими видоизменениями одного и того же элемента?

4. Составьте уравнения реакций, происходящих при зажигании спички. Имейте в виду, что при окислении красного фосфора бертолетовой солью $KClO_3$ образуются P_2O_5 и KCl. Чем объясняется резкий запах, появляющийся при воспламенении спички?

5. Сколько фосфора можно получить из 75 кг фосфата кальция и сколько кокса (предполагается чистый уголь) потребуется при этом?

§ 15. Оксид фосфора (V). Фосфаты

1. Ответьте на вопросы «Памятки к изучению химического элемента». 2. Напишите уравнения реакций, характеризующих свойства оксида фосфора (V) как типичного кислотного оксида. 3. Составьте уравнения электролитической диссоциации фосфорной кислоты по ступеням. К каким кислотам по силе относится фосфорная кислота? 4. Какие соли фосфорной кислоты растворимы в воде (см. приложение)?

Положительную степень окисления +5 фосфор проявляет в соединениях с более электроотрицательными, чем он сам, элементами, например в соединениях с кислородом:

P_2O_5	H_3PO_4	Na_3PO_4, $Ca_3(PO_4)_2$
оксид фосфора (V)	фосфорная кислота	фосфаты

Кислородные соединения фосфора значительно устойчивее, чем кислородные соединения азота.

Оксид фосфора (V) образуется в виде белого дыма при сжигании фосфора и оседает на стенках сосуда в виде белого порошка. Оксид фосфора (V) очень гигроскопичен — энергично поглощает пары воды из воздуха. При этом он постепенно расплывается в аморфную массу. Оксид фосфора (V) применяют для осушки газов в лаборатории.

Оксиду фосфора (V) отвечает фосфорная кислота H_3PO_4. В обычных условиях это — нелетучее твердое вещество, хорошо растворимое в воде.

Электролитическая диссоциация кислоты осуществляется ступенчато:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$ (дигидрофосфат-ион)

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$ (гидрофосфат-ион)

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$ (фосфат-ион)

Суммарное ионное уравнение диссоциации фосфорной кислоты:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows 3H^+ + PO_4^{3-}$$

По первой ступени ионизации фосфорная кислота является кислотой средней силы, так как она относится к гидроксидам типа ЭО(ОН)*n* (см. «Химия-8»).

В соответствии с существованием трех видов кислотных остатков при нейтрализации фосфорной кислоты щелочами образуются дигидрофосфаты и гидрофосфаты, а также фосфаты, например:

$$H_3PO_4 + NaOH = \underset{\text{дигидрофосфат}}{NaH_2PO_4} + H_2O$$

$$H_3PO_4 + 2NaOH = \underset{\text{гидрофосфат}}{Na_2HPO_4} + 2H_2O$$

$$H_3PO_4 + 3NaOH = \underset{\text{фосфат}}{Na_3PO_4} + 3H_2O$$

Различие в составе солей определяет и различие их свойств, например их растворимость в воде (рис. 16). Так, фосфаты почти всех металлов в воде нерастворимы (исключение составляют фосфаты щелочных металлов). Промежуточное положение по растворимости занимают гидрофосфаты. Дигидрофосфаты всех металлов хорошо растворимы в воде.

Фосфорную кислоту получают действием на природные фосфаты более сильными кислотами, в частности серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4, \Delta H < 0$$

При этом образуется почти нерастворимый сульфат кальция, от которого водный раствор кислоты отделяют фильтрованием.

Степень окисления +5 для фосфора из всех возможных степеней окисления более устойчива. Поэтому в отличие от нитратов фосфаты окислительные свойства не проявляют и устойчивы к нагреванию. По этой же причине в земной коре фосфор находится главным образом в виде фосфатов. Фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$ входит в состав наиболее распространенного минерала *апатита*.

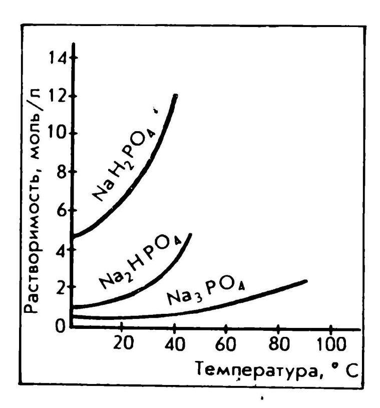


Рис. 16. Сравнение растворимости фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата натрия. В ряду Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4 растворимость увеличивается.

Главная область применения фосфатов — производство фосфорных удобрений. Фосфат аммония используют также для пропитки древесины спичек — после гашения спичка не тлеет.

Некоторые фосфаты входят в состав синтетических моющих средств. Из фосфатов получают огнеупорные покрытия, специальные стекла, керамические материалы, фосфатные цементы и т. д. Одним из фосфатных цементов является цинкофосфатный цемент, применяемый для пломбирования зубов.

?

1. Как вы думаете, почему кислородные соединения фосфора (V) значительно устойчивее, чем кислородные соединения азота (V)?

2. Как показывает опыт, в растворе H_3PO_4 в основном присутствуют дигидрофосфат-ионы $H_2PO_4^-$. Ионов, образующихся по второй ступени диссоциации — гидрофосфат-ионов HPO_4^{2-} — значительно меньше. И почти отсутствуют фосфат-ионы PO_4^{3-} — продукты третьей ступени диссоциации. Чем обусловлена эта закономерность?

3. Приведите формулы дигидрофосфатов, гидрофосфатов и фосфатов: а) калия; б) кальция.

4. Почему при действии на раствор гидроксида кальция избытка фосфорной кислоты образующийся вначале осадок растворяется?

5. Составьте уравнения реакций следующих превращений:

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2$$

6. Можно ли сушить аммиак, углекислый газ, сульфид водорода пропусканием над оксидом фосфора (V)? Ответ мотивируйте.

7. В хибинском апатите после обогащения массовая доля оксида фосфора (V) составляет 40%. Сколько потребуется апатита для получения 490 г фосфорной кислоты?

§ 16. Фосфорные удобрения

1. Составьте уравнения реакций образования дигидрофосфата кальция взаимодействием: а) фосфата кальция с фосфорной кислотой, б) фосфата кальция с серной кислотой. С помощью каких приемов можно достигнуть ускорения этих гетерогенных процессов? 2. Приведите уравнения реакций образования гидрофосфата кальция при взаимодействии гидроксида кальция с фосфорной кислотой.

Соединения фосфора, так же как и азота, постоянно претерпевают в природе превращения — совершается круговорот фосфора в природе. Растения извлекают из почвы фосфаты и превращают их в сложные фосфорсодержащие органические вещества. Эти вещества с растительной пищей попадают в организм животных — происходит образование белковых веществ нервной и мышечной тканей, фосфатов кальция в костях и пр. После отмирания животных и растений фосфорсодержащие соединения разлагаются под действием микроорганизмов. В итоге образуются фосфаты. Таким образом, завершается круговорот, выражаемый схемой:

$$\text{P (живых организмов)} \rightleftarrows \text{P (почвы)}$$

Этот круговорот нарушается при удалении соединений фосфора с урожаем сельскохозяйственных культур. Недостаток в почве фосфора практически не восполняется естественным путем. Поэтому необходимо вносить фосфорные удобрения.

Как получают фосфорные удобрения в промышленности? Природные фосфаты в воде не растворяются, а в почвенных растворах малорастворимы и плохо усваиваются растениями. Переработка природных фосфатов в водорастворимые соединения — задача химической промышленности. Содержание в удобрении питательного элемента фосфора оценивают содержанием оксида фосфора (V) P_2O_5.

Основная составная часть фосфорных удобрений — дигидро- или гидрофосфаты кальция. К наиболее распространенным фосфорным удобрениям относятся:

простой суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$ (15—20% P_2O_5)
двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ (42—49% P_2O_5)
преципитат $CaHPO_4$ (46—48% P_2O_5)

Простой суперфосфат получают обработкой апатита серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4}_{\text{суперфосфат}}$$

Простой суперфосфат — это смесь дигидрофосфата и сульфата кальция. Поскольку это удобрение содержит сульфат кальция, общее содержание питательного вещества P_2O_5 в простом суперфосфате незначительно (15—20%). Содержание балласта — сульфата кальция обусловливает непроизводительные расходы при перевозке удобрения. Кроме того, сульфат кальция ухудшает структуру почвы (происходит так называемое «загипсовывание»). В настоящее время производство простого суперфосфата не развивается.

Наиболее концентрированное фосфорное удобрение — двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ — получают разложением природных фосфатов фосфорной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Этот процесс гетерогенный, поэтому его скорость зависит от величины поверхности соприкосновения твердого вещества и жидкости, концентрации кислоты, интенсивности перемешивания.

Наиболее дешевым фосфорным удобрением является фосфоритная мука — мелко измельченный фосфорит. Однако, поскольку фосфат кальция в воде не растворяется, фосфоритную муку можно применять лишь на почвах, богатых органическими кислотами, в которых $Ca_3(PO_4)_2$ постепенно превращается в растворимую кислую соль.

Минеральные удобрения бывают *простыми* и *комплексными*. К простым относят удобрения, содержащие один питательный элемент. Комплексные удобрения содержат несколько питательных элементов, например:

аммофос $NH_4H_2PO_4$ (44% P_2O_5, 11% N)

диаммофос $(NH_4)_2HPO_4$ (49% P_2O_5, 19% N)

Смесь аммофоса и диаммофоса получают нейтрализацией фосфорной кислоты аммиаком.

Три питательных элемента содержит *нитрофоска*. Это удобрение состоит из смеси гидрофосфата аммония, нитрата аммония и сульфата (или хлорида) калия.

?

1. Как вы думаете, почему целесообразно производить удобрения в гранулированном или крупнокристаллическом виде?

2. Чем отличается двойной суперфосфат от простого суперфосфата? Какое из этих удобрений производить экономически более целесообразно и чем это объясняется?

3. Преципитат — белый негигроскопический порошок, получают нейтрализацией фосфорной кислоты гидроксидом кальция. Приведите уравнение реакции.

4. Приведите примеры минеральных удобрений, содержащих: а) азот и фосфор; б) азот и калий; в) фосфор и калий; г) азот, фосфор и калий.

Почему применение комплексных удобрений более эффективно, чем простых?

5. Определите объем аммиака (при н.у.) и массу раствора фосфорной кислоты с массовой долей H_3PO_4 38% для получения 230 т дигидрофосфата аммония (аммофоса).

6. При внесении удобрения на поля с хлопчатником приняты следующие нормы: P_2O_5 — 75 кг на 1 га, N — 100–110 кг на 1 га. Вычислите массу двойного суперфосфата и аммонийной селитры, отвечающую этим нормам.

Лабораторное занятие № 2

Соединения фосфора. Минеральные удобрения

Опыт 1. *Сравнение растворимости фосфатов кальция.*

а) В три пробирки внесите порошки фосфата кальция, гидрофосфата кальция и дигидрофосфата кальция. Прилейте в пробирки воды и размешайте смеси стеклянной палочкой. Объясните наблюдаемое.

б) К раствору гидроксида кальция прибавьте по каплям раствор фосфорной кислоты при перемешивании. Объясните помутнение раствора вследствие образования осадка и его последующее растворение. Составьте уравнения реакций.

Опыт 2. *Гидролиз фосфата натрия.* Экспериментально установите, какую среду — кислую, щелочную, нейтральную — имеет раствор фосфата натрия.

Опыт 3. *Ознакомление с минеральными удобрениями.* Опишите внешний вид выданных вам удобрений. Сравните их растворимость. Для этого насыпьте в пробирки по 1/4 чайной ложки каждого из удобрений, прилейте по 5 мл воды и перемешайте.

Результаты наблюдений запишите в таблицу 3.

Таблица 3. **Характеристика некоторых удобрений**

Название удобрения	Характеристика удобрения		
	химическая формула	внешний вид	растворимость в воде при обычной температуре

Опыт 4. *Химический анализ удобрений.* На основании характерных реакций определите, в какой из пробирок находятся следующие удобрения: а) хлорид аммония, б) аммонийная селитра, в) суперфосфат.

§ 17. Общая характеристика подгруппы углерода

По вопросам «Памятки к изучению подгруппы элементов» охарактеризуйте подгруппу углерода.

Подгруппу углерода составляют углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb:

C	Si	Ge	Sn	Pb
$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$

Имея одинаковое число валентных электронов, элементы подгруппы проявляют черты сходства. Различие в их свойствах обусловлено различием в энергии ионизации и радиуса атомов. В ряду C — Si — Ge — Sn — Pb признаки неметаллического элемента резко ослабевают, а признаки металлического элемента усиливаются. Углерод образует простое вещество — неметалл (алмаз), а свинец — типичный металл.

?

1. Для элементов подгруппы углерода приведите формулы высших оксидов.

2. Приведите формулы кислот, в которых степень окисления +4 проявляют: а) углерод; б) кремний; в) германий (см. табл. 3 приложения).

§ 18. Углерод. Простые вещества

Ответьте на вопросы 1—3 «Памятки к изучению химического элемента».

Углерод по сравнению с рассмотренными элементами 2-го периода — фтором, кислородом, азотом — признаки неметаллического элемента проявляет в меньшей степени. В чем это выражается? Прежде всего в свойствах простых веществ, которые образует химический элемент углерод.

В природе встречаются аллотропические видоизменения углерода: *алмаз, графит* и *карбин.*

Алмаз — кристаллическое вещество с атомной кристаллической решеткой (рис. 17). Каждый атом в кристалле алмаза связан прочными ковалентными связями с четырьмя сосед-

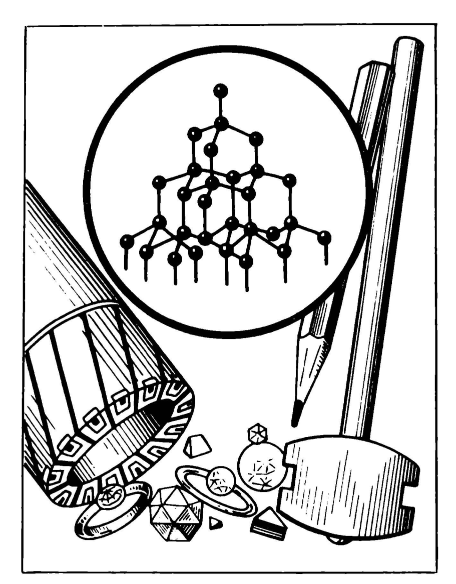


Рис. 17. В кристалле алмаза каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя другими. Применение алмаза: наконечник бура, стеклорез, украшения (бриллианты).

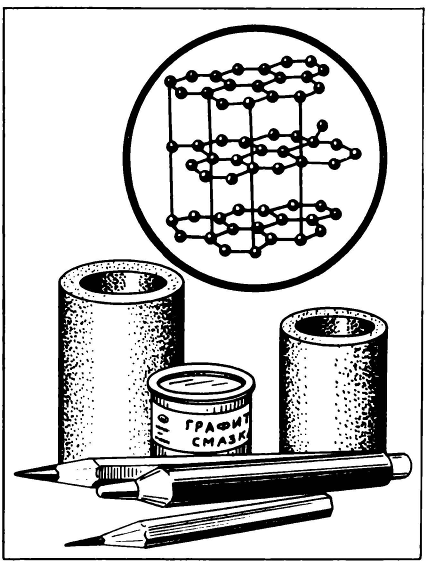


Рис. 18. В кристалле графита каждый атом углерода ковалентно связан с тремя другими слоями. Четвертый электрон каждого атома углерода участвует в образовании металлической связи. Применение графита: электрод, смазка, карандаш, втулка.

ними атомами. Это обусловливает исключительную твердость алмаза. Алмаз широко применяется для обработки особо твердых материалов, для резки стекла, при буровых работах, для вытягивания проволоки и др. Производительность труда при использовании алмазного обрабатывающего инструмента в промышленности возрастает в 2—5 раз.

Алмаз практически не проводит электрический ток, плохо проводит теплоту. Прозрачные образцы алмаза сильно преломляют лучи света и, ограненные, красиво блестят, из таких алмазов делают украшения (бриллианты).

Графит непрозрачен, серого цвета, обладает металлическим блеском. В кристаллической решетке графита (рис. 18) атомы углерода расположены слоями, состоящими из шестичленных колец. В них каждый атом связан прочными ковалентными связями с тремя соседними атомами. За счет четвертого валентного электрона атома слоя возникает металлическая связь. Этим объясняется металлический блеск и довольно хорошая электрическая проводимость и теплопроводность графита. Из графита изготовляют электроды

для электрохимических и электрометаллургических процессов.

Между слоями в графите действуют лишь слабые межмолекулярные силы. Поэтому графит легко расслаивается на чешуйки. Даже при слабом трении графита о бумагу на ней остается серый след (графит в переводе с латинского «пишущий»). Графит применяют для изготовления грифелей карандашей, в технике в качестве смазочного материала.

Графит тугоплавок, химически весьма устойчив. Из смеси графита с глиной изготовляют огнеупорные тигли для выплавки металлов в металлургии. Графит применяют как материал для труб теплообменников химической промышленности. В ядерных реакторах его используют в качестве замедлителя нейтронов.

Аллотропические видоизменения углерода взаимопревращаемы. При нагревании алмаз постепенно переходит в графит. Для превращения графита в алмаз требуется очень высокое давление (порядка 10^{11} Па) и высокая температура (1500—3000 °С). В настоящее время искусственное получение алмазов из графита проводится в промышленных масштабах.

В природе алмазы встречаются в виде небольших скоплений в Африке, в России (Якутия). По-видимому, в земной коре кристаллизация углерода с образованием алмаза происходила на больших глубинах (200—300 км) при давлении порядка 10^{11} Па и температуре около 3000 °С.

Если в пробирке нагреть древесные стружки без доступа воздуха, то дерево постепенно чернеет — образуется уголь и выделяются летучие продукты. Если нагреть без доступа воздуха каменный уголь, то образуется кокс. Кокс и древесный уголь представляют собой спекшийся тонко измельченный графит. Кокс применяют в качестве восстановителя в металлургии.

Большое практическое значение имеет еще одна разновидность тонко измельченного графита — *сажа*. Сажа образуется при неполном сгорании многих органических веществ. Сажу используют для приготовления туши и черной краски (типографской, малярной и др.). Основную массу производимой сажи применяют в резиновой промышленности. Добавка сажи к резине повышает прочность автопокрышек и удлиняет срок их службы.

При сухой перегонке древесины получают уголь пористого строения (рис. 19). Уголь такого строения хорошо поглощает различные газы и растворенные вещества. Взболтаем угольный порошок и раствор лакмуса. Окраска раствора исчезает. Поглощение поверхностью твердых веществ газов и растворенных веществ называется *адсорбцией*. Адсорбционная

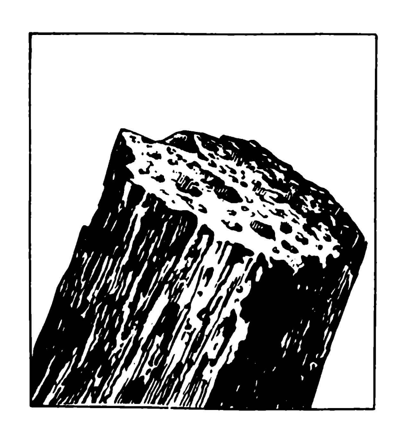


Рис. 19. При нагревании древесины без доступа воздуха получается тонкопористый древесный уголь.

способность тонкопористых веществ широко используется для выделения ценных продуктов из смеси веществ, для очистки веществ от примесей. Например, в производстве сахара для очистки его от примесей применяют так называемый *активированный уголь*. В медицине активированный уголь используют в виде таблеток (карболен) для удаления из пищеварительного тракта растворенных вредных веществ. Активированный уголь используют в фильтрующих противогазах для поглощения вредных примесей из вдыхаемого воздуха.

Углерод существует также в аморфной форме. Типичным примером аморфного углерода является *стеклоуглерод*. В нем беспорядочно связаны между собой структурные фрагменты разных аллотропических видоизменений углерода.

Стеклоуглерод получают термическим разложением углеродистых веществ. Это материал, сочетающий уникальные свойства: он тугоплавок, имеет малую плотность, устойчив к агрессивным средам, обладает механической прочностью, электрической проводимостью. Все это определяет его значение в технике.

Стеклоуглерод применяют для изготовления аппаратуры, действующей в особо агрессивной среде. Его используют в космонавтике и авиации.

Химическая активность аллотропических видоизменений углерода проявляется лишь при высоких температурах. Так, если нагреть углерод до температуры воспламенения, то он сгорает:

$$C + O_2 = CO_2, \Delta H = -394 \text{ кДж}$$

При горении выделяется большое количество теплоты. Это свидетельствует о большой прочности связи в молекуле образующегося CO_2. При высокой температуре углерод восстанавливает многие оксиды. На этом основано применение в металлургии кокса для восстановления металлов из их оксидов.

?

1. Чем объясняется резкое различие в физических свойствах алмаза и графита? Для обоснования ответа сравните твердость, теплопроводность и электрическую проводимость и области применения алмаза и графита.

2. Какой объем воздуха (при н.у.) требуется для сжигания 1 т кокса, содержащего 4% негорючих примесей? Какое при этом выделится количество теплоты?

3. Составьте уравнения реакции восстановления углеродом металлов из: а) оксида олова (IV), б) оксида меди (II).

§ 19. Оксид углерода (IV). Карбонаты

1. Ответьте на вопрос 3 «Памятки к изучению химического элемента». 2. Приведите примеры реакций оксида углерода (IV) как типичного представителя кислотных оксидов. 3. К каким по силе кислотам относится угольная кислота? Ответ обоснуйте (см. «Химия-8»). 4. Какие соли угольной кислоты растворимы в воде (см. приложение)?

Высшей степени окисления углерода +4 отвечают оксид, кислота и соли:

CO_2	H_2CO_3	Na_2CO_3, $CaCO_3$
оксид углерода (IV)	угольная кислота	карбонаты

Вы знаете, что при обычных условиях CO_2 — газ, тяжелее воздуха, в воде сравнительно малорастворим. Его можно «перелить» из одного сосуда в другой (рис. 20). В твердом состоянии оксид углерода (IV) имеет молекулярную кристаллическую решетку (см. «Химия-8»).

Оксид углерода (IV) — типичный кислотный оксид, взаимодействует с основными оксидами, например:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3,\ \Delta H < 0$$

Эта реакция приводит к «перерождению» негашеной извести CaO в карбонат. Поэтому негашеную известь при хранении, например на стройке, надо изолировать от воздуха.

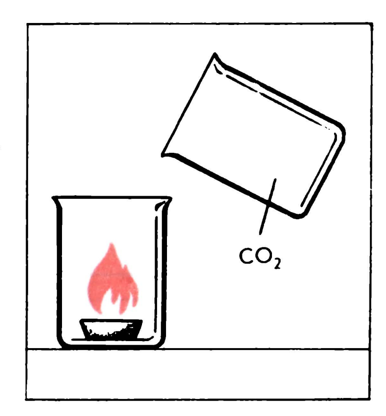


Рис. 20. Оксид углерода (IV) тяжелее воздуха, гасит пламя.

Угольная кислота H_2CO_3 неустойчива и существует только в растворе, диссоциирует ступенчато с образованием гидрокарбонат-ионов:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

и карбонат-ионов:

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

Угольная кислота относится к кислотам средней силы (кислота

типа ЭО(ОН)n). Взаимодействие CO_2 с водой можно выразить уравнением:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Происходящие процессы обратимы. Понятно, что растворению CO_2 будет способствовать щелочная среда (нейтрализация ионов H^+ ионами OH^-). Наоборот, при добавлении кислот концентрация ионов H^+ повышается и равновесие смещается в сторону образования H_2CO_3, которая распадается с выделением CO_2:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$$

На этом основано, в частности, получение оксида углерода (IV) в аппарате Киппа при действии соляной кислоты на карбонат кальция (мрамор):

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3 \begin{matrix} \nearrow CO_2\uparrow \\ \searrow H_2O \end{matrix}$$

Аналогичный процесс протекает при действии сильной кислоты на любую соль угольной кислоты.

Угольная кислота образует два ряда солей: средние — карбонаты и кислые — гидрокарбонаты. Из них наиболее широко применяют соду: в виде $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (кристаллическая сода), Na_2CO_3 (кальцинированная сода) и $NaHCO_3$ (питьевая сода). Широко используют в технике также $CaCO_3$ (известняк, мрамор, мел), K_2CO_3 (поташ).

?

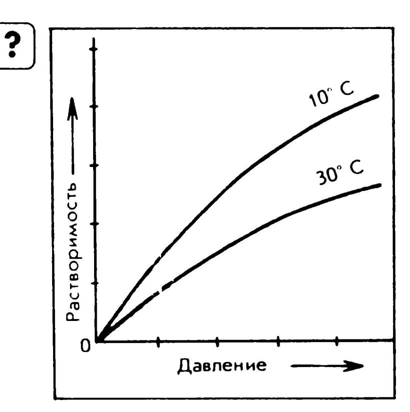


Рис. 21. Растворимость в воде оксида углерода (IV), как и других газов, увеличивается с повышением давления и уменьшается при повышении температуры.

1. Для каких целей применяют «сухой» лед (спрессованный твердый CO_2)? В чем преимущество «сухого» льда по сравнению с обычным?

2. По рисунку 21 объясните, от каких факторов зависит растворимость газов в воде.

3. Почему раствор оксида углерода (IV) имеет кислый вкус? Опишите равновесные процессы в системе $H_2O — CO_2$.

4. Какое свойство угольной кислоты вы будете привлекать для ответов на вопросы: а) как доказать, что данное вещество является солью угольной кислоты? б) На каком свойстве основано применение питьевой соды в медицине для снижения кислотности желудочного сока? в) Почему известняк (в размолотом

виде) применяют для уменьшения кислотности почвы (известкование почвы)?

5. На чем основано применение углекислого газа при тушении пожара?

6. Сколько нужно взять известняка, в котором массовая доля $CaCO_3$ составляет 80%, и какой объем соляной кислоты (ρ = 1,183 г/см^3, массовая доля HCl — 36%), чтобы получить 22,4 л CO_2 (при н. у.)?

Лабораторное занятие § 3

Углерод и его соединения

Опыт 1. *Отношение карбонатов к действию кислот.* В три пробирки насыпьте (чтобы только покрылось дно пробирки) карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, карбонат кальция. Прилейте в каждую пробирку по 1 мл разбавленной хлороводородной кислоты. Что наблюдаете? Внесите в пробирки зажженную лучинку. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнения реакций.

Опыт 2. *Отношение гидрокарбоната к нагреванию.* Соберите прибор (рис. 22). Пробирку с гидрокарбонатом натрия (около 0,1 объема пробирки) закройте пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в лапке штатива, как это показано на рисунке 22. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с раствором гидроксида кальция (известковая вода). Пробирку с гидрокарбонатом натрия слегка нагрейте, сначала всю, а затем в том месте, где находится соль. Опишите свои наблюдения. Составьте уравнения реакций.

Опыт 3. *Качественная реакция на карбонат-ион.* Проверьте возможность реакции обмена между растворами карбоната натрия и хлорида бария. К образовавшемуся осадку прибавьте 1 мл соляной кислоты. Объясните наблюдаемое.

Опыт 4. *Гидролиз карбонатов.* Исследуйте характер среды растворов карбонатов и гидрокарбонатов натрия. Для этого в пробирки налейте по 1 мл этих растворов. Затем с помощью стеклянной палочки (промывайте каждый раз в дистиллированной воде) перенесите каплю каждого из растворов на красные лакмусовые бумажки. Объясните наблюдаемое.

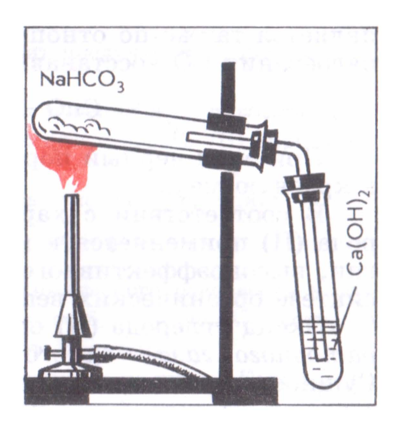


Рис. 22. При нагревании гидрокарбонаты разлагаются с выделением оксида углерода (IV) и воды.

даемое. Почему карбонаты подвергаются гидролизу в большей степени, чем гидрокарбонаты? В обоснование ответа составьте уравнения реакций.

Опыт 5. *Обнаружение карбоната.* Определите опытным путем, в какой из выданных пробирок находится карбонат, хлорид и сульфат. Обоснуйте выбранный метод исследования.

§ 20. Оксид углерода (II). Газификация топлива

Составьте уравнения реакций: а) образования оксида углерода (II) при взаимодействии оксида углерода (IV) с углем при нагревании; б) окисления оксида углерода (II) кислородом. Укажите окислитель и восстановитель.

Оксид углерода (II) — газ без цвета и запаха, образуется при неполном сгорании углеродсодержащих веществ (рис. 23). С водой, кислотами и щелочами не взаимодействует.

Поскольку для углерода наиболее устойчива степень окисления +4, оксид углерода (II) проявляет восстановительные свойства, например:

$$2\overset{+2}{C}O + O_2 = \overset{+4}{C}O_2,\ \Delta H = -572\ кДж$$

Оксид углерода (II) горит синим пламенем (загорается на воздухе при 700 °С). Этот процесс протекает с выделением большого количества теплоты.

Восстановительная способность оксида углерода (II) проявляется также по отношению к оксидам металлов. Так, при нагревании СО восстанавливает оксид меди (II):

$$CuO + CO = Cu + CO_2$$

При этом черный порошок оксида меди (II) превращается в красную медь.

В соответствии с характерными свойствами оксид углерода (II) применяется в качестве восстановителя в металлургии, высокоэффективного топлива и исходного вещества при синтезе органических веществ.

Оксид углерода (II) основная часть так называемого *генераторного газа* — одного из видов газообразного топлива. Сущность производства генераторного газа заключается в следующем. В печь (рис. 23), которую называют *газогенератором*, загружают твердое топливо, например кокс. Снизу в генератор подается воздух. При поджигании кокс низших слоев сгорает:

$$C + O_2 = CO_2,\ \Delta H = -393\ кДж$$

За счет теплоты этой реакции кокс верхних слоев раскаляется. Образующийся оксид углерода (IV) проходит через слои раскаленного кокса, при этом происходит восстановление CO_2 до CO:

$$C + CO_2 = 2CO, \Delta H = 173 \text{ кДж}$$

В результате образуется газ, содержащий наряду с азотом оксид углерода (II), а также некоторые количества углекислого газа и других примесей (продуктов сухой перегонки твердого топлива).

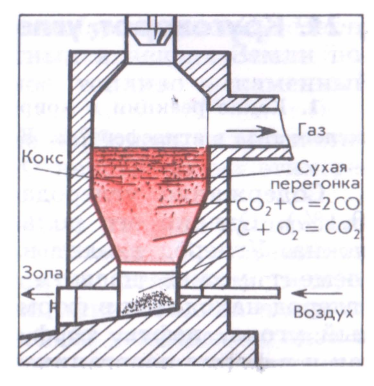


Рис. 23. Газообразное топливо из кокса получают в газогенераторе.

Превращение твердого топлива в газообразное называют *газификацией топлива*. Газифицируют все виды твердого топлива: каменный и бурый уголь, антрацит, кокс, торф, древесину и горючие сланцы.

Оксид углерода (II) чрезвычайно ядовит. Его называют еще *угарным газом*. Он соединяется с гемоглобином крови и тем самым лишает кровь способности переносить кислород. При работе с оксидом углерода (II) необходимо соблюдать особые меры предосторожности.

?

1. Как влияет температура на состояние химического равновесия в системе:

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO, \Delta H > 0$$

Почему в дымоходах, через которые проходят продукты сжигания в печи твердого топлива, появляется сажа?

2. Оксид углерода (II) применяют для получения железа восстановлением оксида железа (III). Какой объем оксида углерода (II) (при н.у.) необходим для получения 1 т железа?

3. Один из способов получения водорода основан на реакции:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2, \Delta H > 0$$

Какие условия необходимы для смещения химического равновесия в сторону образования водорода? Предложите способ, с помощью которого можно отделить водород от других веществ этой системы.

4. Почему оксид углерода (II) называют угарным газом? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при окончании топки печи, например дровами на даче.

§ 21. Круговорот углерода в природе

1. Какие реакции в природе являются источником появления углекислого газа в атмосфере? 2. Какие вы знаете виды ископаемого топлива?

Содержание углерода на Земле сравнительно невелико (0,1%). Однако его роль в жизни природы исключительно важна. Углерод входит в состав органических веществ. Этот элемент можно назвать элементом биосферы. В литосфере углерод находится в форме как органических веществ (каменный уголь, нефть, торф, горючие сланцы, природный газ), так и в форме неорганических соединений. Из последних наиболее распространены минералы, содержащие карбонаты. Карбонат кальция $CaCO_3$ в виде известняка и мела иногда образует целые горные хребты. Реже встречается другая форма $CaCO_3$ — мрамор. В атмосфере всегда присутствует до 0,03% по объему оксид углерода (IV). В гидросфере CO_2 в растворенном виде содержится в некоторых минеральных источниках.

Круговорот углерода в природе включает постоянный переход его из органических веществ в неорганические и наоборот.

Вспомните сущность *фотосинтеза* — процесса образования органических веществ из оксида углерода (IV) и воды, который осуществляется в зеленых растениях на свету. В результате фотосинтеза в атмосферу выделяется кислород.

Реакцию фотосинтеза можно представить уравнением:

$$nCO_2 + mH_2O = C_n(H_2O)_m + nO_2, \Delta H > 0$$

Это сильно эндотермический процесс, осуществляется за счет поглощения энергии солнечных лучей. Процесс фотосинтеза осуществляется в грандиозных масштабах. Недаром роль зеленых растений в фотосинтезе называют *космической*. Ежегодно за счет фотосинтеза образуется около 150 млрд. т органических веществ, выделяется 200 млрд. т кислорода. При этом аккумулируется солнечная энергия, которая во много раз превосходит годовое потребление энергии во всем мире!

Процессы дыхания животных и растений, а также разложение их останков происходят с участием кислорода. Образующийся при этом оксид углерода (IV) вновь возвращается в атмосферу. Так происходит непрерывный круговорот углерода за счет жизнедеятельности растений и животных.

Полагают, что в минувшие эпохи атмосфера Земли состояла в основном из углекислого газа. За счет фотосинтеза

содержание его в атмосфере постепенно уменьшилось. Часть останков древних растений и животных в недрах Земли постепенно превратились в ископаемое топливо — каменный уголь.

Превращение претерпевают также карбонаты и другие неорганические соединения углерода. О некоторых из этих реакций вы узнаете позднее.

На состояние круговорота углерода в природе существенное влияние оказывает деятельность человека. В особенности это связано со все увеличивающимися масштабами использования ископаемого топлива. При сжигании топлива в атмосферу выбрасывается огромное количество углекислого газа и пыли. Ученые считают, что это может привести к возрастанию содержания углекислого газа в атмосфере, в частности может привести к изменению климата на Земле.

Углекислый газ атмосферы свободно пропускает на Землю излучение Солнца, но сильно задерживает излучение Земли. Это создает так называемый *парниковый эффект* — слой углекислого газа играет такую же роль, как стекло в теплице. Поэтому наличие углекислого газа в атмосфере в большой степени определяет температуру на Земле.

Парниковым эффектом объясняют высокую температуру (450 °C) на поверхности планеты Венера, которая окружена толстым слоем атмосферы, состоящей в основном из углекислого газа.

Уменьшение выброса углекислого газа в атмосферу — это важная проблема, над решением которой трудятся ученые и инженеры.

?

1. Для поглощения оксида углерода (IV) топочные газы иногда пропускают через концентрированный раствор поташа K_2CO_3 на холоде. При нагревании полученного раствора углекислый газ выделяется вновь. Составьте уравнения, объясняющие эти процессы.

2. В Древней Греции и Риме было известно, что сода, поташ, мел, мрамор, жемчуг растворяются в кислотах с шипением. Выразите в виде уравнений реакций эти процессы.

3. По схеме, приведенной на форзаце II, объясните круговорот углерода в природе.

4. При разложении 0,5 кг известняка в соляной кислоте получено 75 мл оксида углерода (IV) при нормальных условиях. Вычислите массовую долю (в %) карбоната кальция в известняке.

5. Что происходит с карбонатами металлов при: а) извержении вулкана; б) действии на них образовавшейся при грозовых разрядах азотной кислоты?

§ 22. Кремний

1. Ответьте применительно к кремнию на вопросы 1—3 «Памятки к изучению химического элемента». 2. Опишите строение кристаллического кремния, если он имеет алмазоподобную структуру (см. рис. 17). 3. Составьте уравнения реакций кремния с кислородом.

Кремний Si является аналогом углерода по числу валентных электронов:

$$E\uparrow \quad \underset{3s}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{3p}{\uparrow\ \uparrow\ -}$$

Однако у кремния по сравнению с углеродом больший размер атома и меньшее значение энергии ионизации. Потому у элемента кремния неметаллические признаки выражены в меньшей степени, а металлические признаки — в большей степени, чем у элемента углерода.

Кремний по внешнему виду похож на металл. Но к металлам его не относят, так как он хрупок; электрическая проводимость у него незначительна. Кремний тугоплавок (температура плавления 1420 °С), отличается высокой твердостью.

Структура кремния аналогична структуре алмаза (рис. 17). В его кристалле каждый атом окружен четырьмя другими и связан с ними ковалентной связью. Однако ковалентная связь между атомами кремния заметно слабее, чем между атомами углерода в алмазе. При обычных условиях ковалентные связи в кристалле частично разрушены и в нем имеются свободные электроны. Эти электроны обусловливают хотя и небольшую, но все же заметную электрическую проводимость. При нагревании и при действии на кремний света число разрушаемых связей возрастает, увеличивается число свободных электронов, электрическая проводимость его возрастает. Таким образом, кремний является *полупроводником.*

Это определяет применение кремния для преобразования энергии солнечного излучения в электрическую. Из кремниевых пластин, например, построены солнечные батареи, обеспечивающие электропитание на искусственных спутниках Земли.

При обычных условиях кремний химически устойчив. Но при сильном нагревании порошок кремния сгорает с образованием оксида кремния (IV):

$$Si + O_2 = SiO_2, \ \Delta H < 0$$

При этом выделяется большое количество теплоты, что свидетельствует о большой прочности связи между атомами в оксиде.

Кремний используют в качестве добавки для изготовления кремнистых сталей, отличающихся высокой жаростойкостью и кислотоупорностью. Кремний — составная часть трансформаторной стали, из которой изготовляют электрические машины и трансформаторы.

Из соединений кремния важное значение имеет карбид кремния SiC (карборунд). Карборунд имеет алмазоподобную кристаллическую решетку, в которой каждый атом углерода окружен четырьмя атомами кремния и наоборот. Поэтому карборунд отличается высокой твердостью, близкой к твердости алмаза. Из карборунда изготовляют точильные камни и шлифовальные круги. Карборунд тугоплавок, применяется как огнеупорный материал.

?

1. Кремний плавится при 1420 °C, а белый фосфор — при 44 °C. Как объяснить резкое различие в температурах плавления этих простых веществ?

2. Технический кремний получают восстановлением SiO_2 коксом:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO, \Delta H > 0$$

Почему эта реакция возможна лишь при высокой температуре? Какова роль в этом процессе энергетического и энтропийного факторов? Какой из них является ведущим?

3. Чем объяснить, что карборунд SiC по свойствам занимает промежуточное положение между алмазом и кремнием? Каково строение карборунда и какими свойствами он обладает?

§ 23. Оксид кремния (IV). Силикаты

1. Ответьте на вопрос 4 «Памятки к изучению химического элемента». 2. Сравните физические свойства CO_2 и SiO_2 (кварц — основная часть речного песка). Почему свойства этих веществ резко различны (см. «Химия-8», рис. 5 и 6)? 3. К каким кислотам по силе относится кремниевая кислота H_4SiO_4?

Кремний — второй по распространенности после кислорода элемент на Земле. В природе кремний находится преимущественно в виде кремнезема SiO_2 и силикатов. Соединения кремния входят в состав растительных и животных организмов. Например, они образуют скелет некоторых одноклеточных.

Как объяснить, что оксид углерода (IV) CO_2 и оксид кремния (IV) SiO_2 резко различны по свойствам? В обычных усло-

виях CO_2 — газ (температура возгонки −78 °С), а SiO_2 — тугоплавкое вещество (температура плавления 1713 °С). Вы знаете, что это определяется различием в их строении: оксид углерода (IV) состоит из молекул CO_2, а кристалл оксида кремния (IV) SiO_2 — полимерное соединение.

Вокруг каждого атома кремния в кристалле SiO_2 координируются четыре атома кислорода, а вокруг каждого атома кислорода координируются два атома кремния. Такое расположение атомов можно изобразить на плоскости схемой:

```
                 |
               — Si —
      |          |          |
      O          O          O
      |          |          |
— O — Si — O — Si — O — Si — O —
      |          |          |
      O          O          O
      |          |          |
               — Si —
                 |
```

Строение оксида кремния (IV) обусловливает его высокую твердость и тугоплавкость.

По такому же принципу построены кремниевые кислоты и силикаты. Наиболее простое строение имеет молекула кремниевой кислоты H_4SiO_4:

```
        OH
        |
  HO — Si — OH
        |
        OH
```

Значительно более устойчивы поликремниевые кислоты, например:

```
       OH         OH             OH
       |          |              |
  HO — Si — O — Si — ... O — Si — OH
       |          |              |
       OH         OH             OH
```

Состав кислот такого строения отвечает формуле $n SiO_2 \cdot m H_2O$. Известны ортокремниевая H_4SiO_4, метакремниевая H_2SiO_3 и другие кислоты. Оксид кремния (IV) — вещество химически неактивное. В частности, SiO_2 с водой не реагирует (вспомните свойства речного песка). Но, будучи кислотным оксидом, взаимодействует со щелочами при сплавлении или при длительном

нагревании с их раствором. При этом образуются силикаты, что можно выразить следующим уравнением реакции:

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$$

Из силикатов растворимы лишь соли щелочных металлов. Концентрированный раствор силиката натрия (калия) называют *растворимым стеклом*. Применяют его для пропитки древесины, чтобы придать ей огнеупорность, в производстве огнеупорных красок и огнеупорных покрытий. Используют силикат натрия в качестве клея, а также для приготовления замазок.

Поликремниевые кислоты в воде нерастворимы. Они выделяются в виде студенистого осадка при действии кислот на растворы силикатов щелочных металлов, например:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$$

При нагревании кремниевые кислоты можно постепенно обезводить:

$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$$

Получается оксид кремния (IV) в виде очень пористого материала — *силикагеля*. Силикагель применяют для поглощения водяных паров и газов.

Диоксид кремния (кремнезем) встречается в природе главным образом в виде кварца, а также включений в граниты и другие горные породы. При выветривании горных пород SiO_2 скапливается в руслах рек в виде белого песка.

Кремнезем легко переходит в стеклообразное состояние. Кварцевое стекло химически и термически весьма стойко при нагревании. Кварц очень мало расширяется. Поэтому при резком охлаждении изделия из кварцевого стекла не разрушаются. Кварц применяют для изготовления химической аппаратуры и в оптических приборах, оптического волокна для телевизионных, телефонных передач. Кварцевое стекло пропускает ультрафиолетовые лучи, поэтому кварцевые лампы используют в медицине.

Из кварцевого стекла изготовляют оптические волокна, которые используют для передачи телевизионных программ, телефонных разговоров и др. Такие волокна постепенно вытесняют медные проволочные кабели.

?

1. Составьте уравнения следующих превращений: $Si \rightarrow SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow Si$.

2. Силикат натрия получают сплавлением оксида кремния (IV) с содой Na_2CO_3. Составьте уравнение реакции. Почему возможна эта реакция?

3. В чем основное отличие структуры и физических свойств кристаллических и аморфных (стеклообразных) тел? При ответе используйте сведения, полученные из курса физики.

§ 24. Силикатная промышленность

Где применяют: а) стекло; б) керамику; в) цемент; г) бетон?

Продуктами силикатной промышленности являются *керамика, стекло* и *цемент.*

В производстве керамических изделий — керамики — основным сырьем является глина (от греческого слова «керамикос» — глиняный). К керамическим изделиям относятся строительный кирпич, фаянс, фарфор. Керамическое производство является одним из самых древних в истории человечества. Кирпич изготовляли в Египте еще 6000 лет до н. э.

В природе встречается белая и значительно чаще красная глина, окраску которой придают соединения железа. Глина состоит из мельчайших кристалликов минерала каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (рис. 24). Как вы знаете, при смешении глины с водой образуется тестообразная масса, которой можно придавать форму. После сушки и обжига изделия приобретают камневидное состояние. Но изделия получаются пористыми и водопроницаемыми. Поэтому керамику покрывают глазурью — легкоплавкими смесями, которые после специальной термической обработки образуют на поверхности изделий стекловидную массу.

Человеку еще в глубокой древности было известно производство стекла. Силикатное стекло получают сплавлением смеси соды, известняка и песка. При этом образуется смесь силикатов натрия и кальция:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$
$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

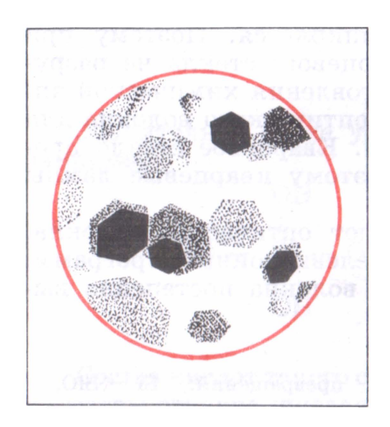


Рис. 24. Глина состоит из мельчайших пластинчатых кристаллов каолинита (увеличение в 12 000 раз).

Вследствие сложности состава формулы силикатов записывают в виде соединений оксидов. Так, оконное стекло имеет состав, приблизительно выражаемый формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Обыкновенное стекло часто в той или иной степени окрашено содержащимися в нем силикатами железа.

В отличие от кристаллических тел стекло при повышении температуры постепенно размягчается, а затем плавится. Обратный переход осуществляется также постепенно — стеклообразная масса застудневает по мере остывания. На этом свойстве стекла основано

формирование из него изделий. Из стекла в полужидком состоянии выдувают или прессуют всевозможные стеклянные изделия, а также вытягивают листовое стекло, стеклянные трубки и волокно. Все эти процессы механизированы.

Для придания стеклу тех или иных физико-химических свойств (повышенной прозрачности, термической и механической прочности, окраски и др.) в него вводят соответствующие добавки, которые изменяют состав и структуру стекла. Так, если вместо соды взять поташ K_2CO_3, то образуется калиевое стекло, температура размягчения которого выше, чем обыкновенного натриевого стекла. Поэтому калиевое стекло используется для изготовления специальной лабораторной посуды и приборов.

Замена оксида кальция на оксид свинца, а оксида натрия на оксид кальция повышает прочность и показатель преломления стекла. Из такого стекла (хрусталя) изготовляют оптические стекла и художественные изделия, люстры, вазы, фужеры и пр.

Добавление к стеклу соединений кобальта придает ему синюю окраску, соединений хрома — изумрудно-зеленую, соединений марганца — фиолетовую и т.д. Окрашенное стекло используют для создания мозаики, художественных витражей, в качестве светофильтров в приборах и т. д.

Существенно изменяются свойства стекла при частичной замене оксида кремния (IV) на другой кислотный оксид — B_2O_3. Получается стекло высокой термической и химической стойкости. Его применяют для изготовления труб и аппаратуры химических производств. Прочность стекла удается повысить, если придать ему стеклокристаллическую структуру. Промышленность выпускает так называемые *ситаллы* (стеклокристаллы), прочность которых приближается к прочности чугуна.

Важнейшим продуктом силикатной промышленности является *цемент*, который в огромных количествах применяется при строительных работах. Для получения цемента смесь известняка и глины обжигают до спекания (рис. 25). При этом карбонат кальция разлагается на оксид углерода (IV) и оксид кальция. Последний вступает во взаимодействие с глиной с образованием силикатов и алюминатов кальция. Полученную массу (клинкер) перемалывают в зеленовато-серый порошок — цемент.

При замешивании цемента с водой получается тестообразная масса, которая через некоторое время затвердевает. Происходит «схватывание цемента». Цемент применяют для получения *бетона*, который готовят при смешивании цементного раствора с гравием или щебнем. Если в бетон вводится каркас из железных балок или стержней, то получается *железобетон*. Бетон, и в особенности

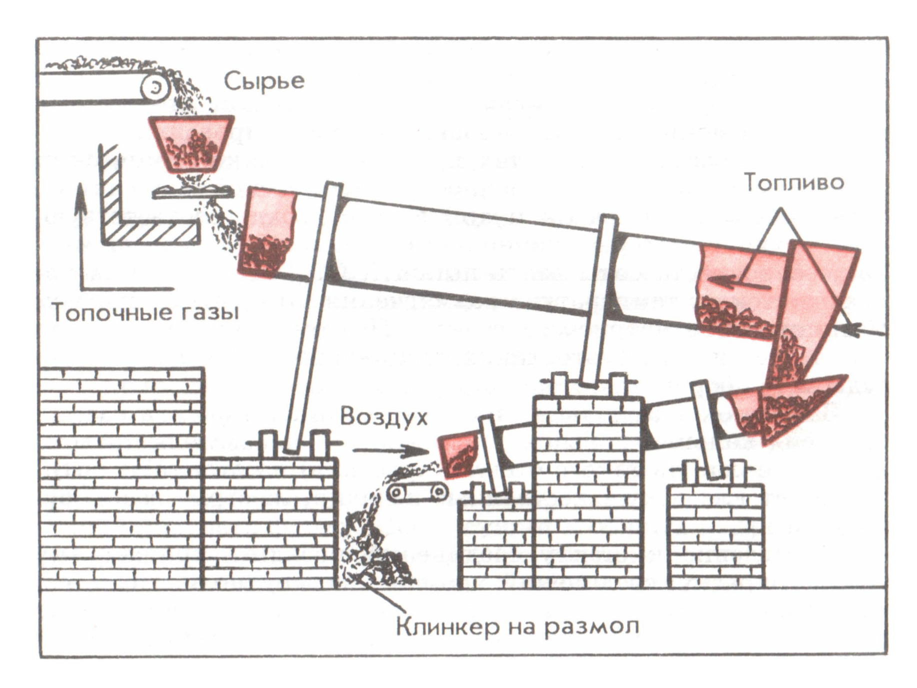


Рис. 25. Цементный клинкер получают при обжиге смеси известняка и глины во вращательной печи.

железобетон, широко применяют в строительстве для возведения плотин, мостов, корпусов заводов и других сооружений.

?

1. Изложите сущность производства стекла. Напишите уравнения реакций, происходящих при варке стекла, если в качестве исходных материалов использовали белый песок SiO_2, поташ K_2CO_3, оксид свинца PbO. Какими характерными особенностями обладает «свинцовое» стекло?

2. Анализ бесцветного древнеегипетского стекла (около 1500 лет до н.э.) показал, что оно содержит: SiO_2, Na_2O, K_2O, CaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO.

Из силикатов каких элементов состоит это стекло?

3. Почему со временем оконное стекло постепенно теряет свою прозрачность?

4. Опишите по рисунку 25 получение цементного клинкера. Объясните, что такое бетон и железобетон.

5. Для приготовления «казеинового» клея в домашних условиях рекомендуют смешать 100 г обезжиренного творога, 300 мл воды, 70 г жидкого стекла и 20 г негашеной извести. Выразите состав смеси в массовых долях.

Составьте рассказ о керамических изделиях и их применении в быту, в строительстве, в химической промышленности, воспользовавшись дополнительной литературой.

Лабораторное занятие № 4

Соединения кремния

Опыт 1. *Получение кремниевых кислот.* В пробирку с 1—2 мл жидкого стекла прилейте столько же воды, смесь перемешайте. К полученному раствору добавьте по каплям соляную кислоту. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнение реакции.

Опыт 2. *Гидролиз силиката натрия.* В пробирке 1—2 мл жидкого стекла разбавьте водой. С помощью индикатора установите кислотно-основный характер раствора. Объясните наблюдаемое.

Опыт 3. *Получение нерастворимых силикатов.* Проведите реакции обмена в растворе между силикатом натрия и солями кальция, железа (III), кобальта (II). Объясните наблюдаемое.

Опыт 4. *Применение жидкого стекла.* Пропитайте полоску фильтровальной бумаги жидким стеклом. Высушите над пламенем горелки, а затем внесите в пламя. Объясните наблюдаемое.

§ 25. Общая характеристика металлов

1. Какие вы знаете характерные свойства металлов и чем они обусловлены? **2.** Каковы условия образования металлической связи (см. «Химия-8»)? **3.** Приведите электронную конфигурацию атомов металлических элементов: а) натрия; б) кальция; в) алюминия. Укажите валентные электроны этих элементов.

Металлическими элементами является подавляющее большинство (примерно 80) химических элементов. Их простые вещества обладают высокой теплопроводностью и электропроводимостью, ковкостью, блеском. Все эти свойства металлов обусловлены металлической связью — наличием свободно перемещающихся электронов.

Химическую связь в металлах и их характерные особенности обсудим на примере металла натрия. В кристаллической решетке натрия, как вам известно, каждый атом натрия окружен восьмью соседними. Для образования восьми ковалентных связей атом натрия должен был бы «предоставить» восемь электронов. А это невозможно, так как атом натрия имеет всего лишь один валентный электрон ($3s^1$):

E ↑ ↑ $3s$ — — — $3p$

Но у атома натрия имеются свободные валентные орбитали. В кристалле валентные орбитали соседних атомов перекрываются. Каждый атом кристалла, «предоставляет» на связь четыре валентные орбитали и один валентный электрон. Значит, в кристалле металла число электронов значительно меньше числа орбиталей. Поэтому электроны могут переходить из одной орбитали в другую. Тем самым электроны принимают участие в образовании металлической связи между всеми атомами кристалла металла.

По определению М. В. Ломоносова, «металлом называется тело, которое ковать можно». Сравним поведение при механической деформации веществ с ковалентной, ионной и металлической связью. Механическое воздействие на твердое тело приводит к смещению отдельных слоев (атомов, ионов)

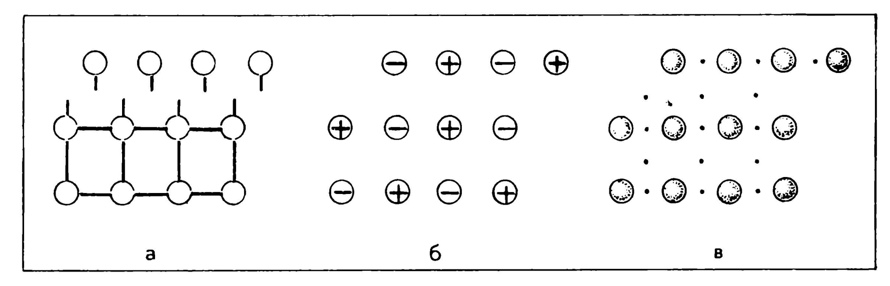


Рис. 26. Смещение слоев при механическом воздействии приводит к разрушению кристаллов с атомной (*а*) и ионной (*б*) решеткой. Металлическая решетка при этом лишь деформируется (*в*).

его кристаллической решетки (рис. 26). Как показано на рисунке 26, *а*, при подобном смещении в кристалле с ковалентной связью происходит разрыв связей и кристалл разрушается. При достаточно сильном механическом воздействии разрушается также ионная решетка. Это происходит вследствие взаимного отталкивания одноименно заряженных ионов смещенных слоев (рис. 26, *б*). Иная картина наблюдается при механической деформации металла. Благодаря возможности перемещения электронов по всему кристаллу сцепление между смещенными слоями сохраняется (рис. 26, *в*). Вот почему для металлов характерна высокая пластичность: металлы куются, прокатываются в листы, вытягиваются в проволоку.

Сведения о некоторых металлах приведены в приложении.

По физическим свойствам металлы весьма различны. Так, по значению плотности металлы подразделяются на легкие ($\rho < 5$ г/см^3) и тяжелые ($\rho > 5$ г/см^3). Самый тяжелый из металлов — осмий, более чем в 40 раз тяжелее самого легкого металла — лития.

По температуре плавления металлы разделяются на тугоплавкие (температура плавления выше 1000 °С) и легкоплавкие (температура плавления 1000 °С). Самый тугоплавкий металл — вольфрам (температура плавления 3420 °С), самый легкоплавкий — ртуть (температура плавления — 39 °С).

Резкое отличие металлов по температуре плавления (кипения) объясняется различием прочности химической связи между их атомами. Прочность химической связи в металлах оценивают по величине *энергии атомизации* металла.

Энергия атомизации — это энергия, которую необходимо затратить для распада металла на свободные атомы:

Металл (к) → Свободные атомы (г)
(кристалл) (газ)

Энергия атомизации для разных металлов весьма различна. Так, для металлов I группы (Li, Na, K, Rb, Cs) она составляет всего 160—170 кДж/моль, а для металлов VI группы (Cr, Mo, W) энергия атомизации составляет 400—850 кДж/моль.

Очевидно, чем больше энергия атомизации, тем прочнее связь, выше температура плавления и кипения металла. Например, температура плавления натрия 98 °C, а вольфрама 3420 °C.

Весьма разнообразны и другие свойства металлов.

?

1. Какие физические свойства металлов можно объяснить, используя теорию металлической связи?

2. Металлическая связь, как и ковалентная связь, возникает за счет обобществления атомами валентных электронов. Однако между этими видами связи есть существенное отличие. Объясните на примере образования химической связи в кристалле алмаза и кристалле калия. (Строение кристаллических решеток калия и натрия аналогично.)

3. Какие типы связей проявляются в кристаллах следующих веществ: а) воды; б) метана; в) кремния; г) хлорида кальция; д) алюминия; е) оксида углерода (IV)?

4. Какой из приведенных в приложении металлов является наиболее: а) легким; б) тяжелым; в) легкоплавким; г) тугоплавким? У какого из приведенных металлов химическая связь: а) наиболее прочная; б) наименее прочная? Сопоставьте температуры плавления и кипения этих металлов. Найдите положение в периодической системе элементов, образующих эти металлы.

5. Как изменяется в ряду Na — Mg — Al: а) число электронов атома на внешнем слое; б) энергия атомизации простых веществ; в) температура плавления металлов?

6. Электрическая проводимость металлов в 10^{20}—10^{25} раз больше, чем для других веществ. Чем это объясняется? Ответ обоснуйте.

7. Какие вы знаете области применения вольфрама и ртути, обусловленные их физическими свойствами?

§ 26. Химическая активность металлов

1. Составьте уравнения реакций цинка с соляной и разбавленной серной кислотами. 2. Сущность этих реакций выразите в виде ионного уравнения.

Сравним химическую активность цинка и меди. В одну из пробирок с хлороводородной кислотой внесем кусочки цинка, а в другую пробирку — кусочки меди. Что мы наблюдаем? В первой пробирке происходит активная реакция — выделя-

ется газ. Нетрудно доказать, что это выделяется водород. Мы замечаем также, что кусочки цинка исчезают, т. е. осуществляется реакция:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$
$$Zn\ (к) + 2H^+\ (р) = Zn^{2+}\ (р) + H_2\ (г)$$

В пробирке с медью реакция не наблюдается.

Мы можем сделать вывод, что в этом опыте цинк проявляет химическую активность, а медь ее не проявляет.

Можно ли, не осуществляя химический эксперимент, оценить химическую активность металла? Можно, если провести соответствующий энергетический расчет. Так, расчет показывает, что для превращения металлического цинка в ионы Zn^{2+} в растворе потребуется затрата энергии:

$$Zn\ (к) \rightarrow Zn^{2+}\ (р),\ \Delta H = 702\ кДж$$

Превращение же ионов водорода раствора в молекулы сопровождается выделением энергии:

$$2H^+\ (р) \rightarrow H_2\ (г),\ \Delta H = -855\ кДж/моль$$

Взаимодействие цинка с кислотой можно представить в виде суммы этих двух процессов:

$$+\begin{array}{l} Zn\ (к) \rightarrow Zn^{2+}\ (р),\ \Delta H = 702\ кДж \\ 2H^+\ (р) \rightarrow H_2\ (г),\ \Delta H = -855\ кДж \end{array}$$
$$\overline{Zn\ (к) + 2H^+\ (р) = Zn^{2+}\ (р) + H_2\ (г),\ \Delta H = -153\ кДж}$$

Как видим, взаимодействие цинка с кислотой — процесс экзотермический; он протекает самопроизвольно.

Согласно расчету медь химическую активность не проявляет. Превращение 1 моль меди в состояние ионов Cu^{2+} в растворе:

$$Cu\ (к) \rightarrow Cu^{2+}\ (р),\ \Delta H = 920\ кДж$$

требует больше энергии, чем ее выделяется при превращении ионов H^+ в 1 моль молекул H_2 ($\Delta H = -855$ кДж).

? Энергия перехода ряда металлов в состояние ионов в растворе требует следующей затраты энергии:

$$Mg\ (к) \rightarrow Mg^{2+}\ (р),\ \Delta H = 484\ кДж$$
$$Hg\ (ж) \rightarrow Hg^{2+}\ (р),\ \Delta H = 1028\ кДж$$
$$Fe\ (к) \rightarrow Fe^{2+}\ (р),\ \Delta H = 814\ кДж$$
$$Ni\ (к) \rightarrow Ni^{2+}\ (р),\ \Delta H = 780\ кДж$$
$$Cu\ (к) \rightarrow Cu^{2+}\ (р),\ \Delta H = 920\ кДж$$

Какие из перечисленных металлов способны вытеснять водород из растворов кислот? Ответ мотивируйте.

§ 27. Сравнение химической активности металлов

1. Как бы вы ответили на поставленный в заголовке вопрос? Почему у металлов разная химическая активность? 2. Ионы в водном растворе гидратированы. Чем это обусловлено? Если вы затрудняетесь с ответом, обратитесь к учебнику, «Химия-8».

Обсудим результаты опыта взаимодействия цинка с кислотой, проведенного на прошлом занятии. В реакцию вступил металл, представляющий собой связанные друг с другом атомы. В результате же реакции образовались не связанные друг с другом гидратированные катионы.

Сказанное можно представить в виде схемы:

$$\underset{\text{металл}}{\text{Me (к)}} \rightarrow \underset{\text{гидратированные катионы}}{\text{Me}^{n+}\text{ (р)}}$$

Превращение металла в гидратированные катионы можно представить в виде следующих стадий.

1. Атомизация металла — разрыв химических связей между атомами в кристалле:

$$\underset{\text{металл}}{\text{Me (к)}} \rightarrow \underset{\text{свободные атомы}}{\text{Me (г)}}, \quad \Delta H_{\text{атомиз.}} > 0$$

Этот процесс эндотермический.

2. Ионизация атомов металла — атомы металла теряют электроны:

$$\underset{\text{свободные атомы}}{\text{Me (г)}} \xrightarrow{-n\bar{e}} \underset{\text{свободные ионы}}{\text{Me}^{n+}\text{ (г)}}, \quad \Delta H_{\text{иониз.}} > 0$$

Этот процесс также эндотермический.

3. Гидратация ионов металла — ионы взаимодействуют с молекулами воды[1]:

$$\underset{\text{свободные ионы}}{\text{Me}^{n+}\text{ (г)}} + m\text{H}_2\text{O (ж)} \rightarrow \underset{\text{гидратированные катионы}}{\text{Me(H}_2\text{O)}_m^{n+}\text{ (р)}}, \quad \Delta H_{\text{гидрат.}} < 0$$

Гидратация ионов — процесс экзотермический.

Переход металла в гидратированные катионы раствора можно представить схемой:

$$\text{Me (к)} \rightarrow \text{Me (г)} \rightarrow \text{Me}^{n+}\text{ (г)} \rightarrow \text{Me}^{n+}\text{ (р)}$$

---

[1] Электрон также подвергается гидратации. Но ради простоты расчетов энергию гидратации электрона мы учитывать не будем.

Разрушение кристаллической решетки ($\Delta H_{атомиз.}$) и переход атомов в положительно заряженные ионы ($\Delta H_{иониз.}$) требуют затраты энергии; наоборот, при гидратации ионов ($\Delta H_{гидрат.}$) энергия выделяется. Суммарный энергетический эффект равен алгебраической сумме:

$$\Delta H = \Delta H_{атомиз.} + \Delta H_{иониз.} + \Delta H_{гидрат.}$$

На основании опытов мы убедились, что относительно растворов кислот цинк химически активен, а медь неактивна. В чем основная причина этого? Обратимся к данным таблицы 4.

Таблица 4. **Энергетическая характеристика (в кДж/моль) перехода цинка, водорода и меди в состояние гидратированных катионов**

Простое вещество	Энергия атомизации $\Delta H_{атомиз.}$	Энергия ионизации $\Delta H_{иониз.}$	Энергия гидратации $\Delta H_{гидрат.}$	Суммарная энергия ΔH
Цинк	130	2647	–2075	702
Водород	436	2636	–2217[1]	855[1]
Медь	339	2710	–2130	919

[1] Из расчета на 2 моль H и H^+.

Как видно из таблицы, для меди и цинка значения энергии ионизации их атомов и энергии гидратации их ионов близки. Более низкая химическая активность меди объясняется ее более высокой энергией атомизации (большая прочность химической связи в кристалле).

Рассмотренные примеры показывают, что восстановительная способность металлов в реакциях с водными растворами кислот и солей зависит как от свойств самого простого вещества (энергия атомизации), так и от свойств его атомов (энергия ионизации) и ионов (энергия гидратации).

1. Вычислите суммарный тепловой эффект следующих превращений:

Li (к) → Li (г) → Li^+ (г) → Li^+ (р)
Na (к) → Na (г) → Na^+ (г) → Na^+ (р)

Какой из металлов — литий или натрий — химически активнее в водной среде и чем это в основном определяется? (Данные для расчета приведены в приложении.)

2. Сравните тепловые эффекты следующих превращений:

Fe (к) → Fe (г) → Fe^{2+} (г) → Fe^{2+} (р)
Hg (ж) → Hg (г) → Hg^{2+} (г) → Hg^{2+} (р)

Какой из этих металлов способен вытеснять водород из кислот? В чем основная причина различия в химической активности железа и ртути? Как экспериментально проще всего доказать различие химической активности ртути и железа?

3. От каких факторов зависит энергия превращения металла в состояние гидратированных ионов и как это влияет на химическую активность металлов?

4. Какой объем водорода (при н.у.) образуется при взаимодействии с избытком разбавленной серной кислоты 11,2 г железа?

§ 28. Гальванический элемент. Превращение химической энергии в электрическую

Составьте ионное уравнение реакции $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$. Укажите окислитель, восстановитель.

Проведем следующий опыт. В раствор сульфата меди (II) внесем цинковую пластинку (рис. 27,*а*). Что мы замечаем? На поверхности пластинки появляется красноватый слой меди. Синяя окраска раствора (присущая гидратированным ионам меди Cu^{2+}) постепенно исчезает. Цинк растворяется. Все это свидетельствует о том, что происходит вытеснение цинком меди из раствора ее соли:

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

$$\overset{0}{Zn} + Cu^{2+} = Zn^{2+} + \overset{0}{Cu}$$

Почему возможен этот процесс? Вы знаете, что цинк химически активнее меди. Согласно данным таблицы 4 для перехода цинка в состояние гидратированных ионов требуется затрата энергии 702 кДж/моль, а для меди — 919 кДж/моль:

$$Zn\ (к) \rightarrow Zn\ (г) \rightarrow Zn^{2+}\ (г) \rightarrow Zn^{2+}\ (р),\ \Delta H = 702\ кДж$$

$$Cu\ (к) \rightarrow Cu\ (г) \rightarrow Cu^{2+}\ (г) \rightarrow Cu^{2+}\ (р),\ \Delta H = 919\ кДж$$

Очевидно, что при осуществлении обратного процесса — превращения гидратированных ионов в металл — такое же количество энергии должно выделиться.

Нетрудно показать, что вытеснение цинком меди из раствора ее соли — процесс экзотермический (ΔH = 702 кДж – – 919 кДж = –217 кДж):

$$Zn\ (к) + Cu^{2+}\ (р) = Zn^{2+}\ (р) + Cu\ (к),\ \Delta H = -217\ кДж$$

В этом процессе атомы металлического цинка теряют электроны, а ионы меди приобретают электроны:

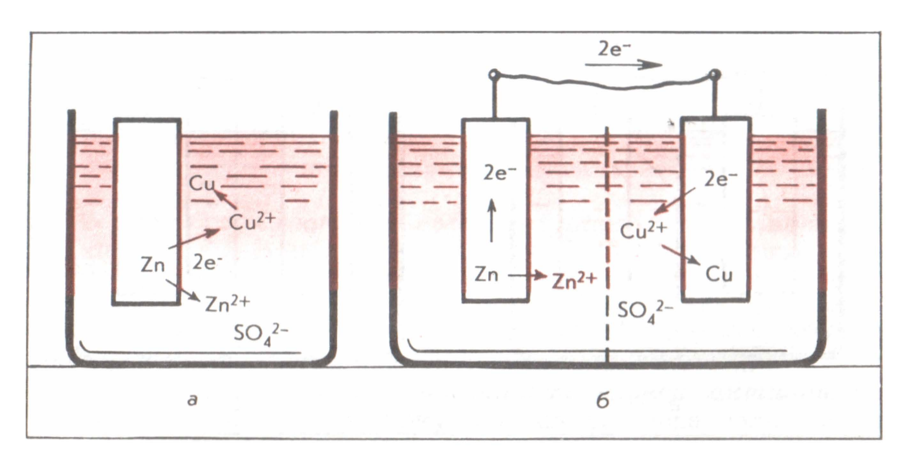


Рис. 27. Вытеснение цинком меди из раствора сульфата меди (II): при опускании пластины цинка в раствор сульфата меди (II) (*а*); при работе цинково-медного гальванического элемента (*б*).

$$\overset{0}{Zn} - 2\bar{e} = Zn^{2+}$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} = \overset{0}{Cu}$$

Таким образом, процесс вытеснения меди из раствора ее соли цинком сопровождается переходом электронов из атомов цинка к ионам меди (рис. 27, *а*). При этом металлический цинк проявляет восстановительные свойства, а ионы меди — окислительные. Нельзя ли этот переход электронов осуществить так, чтобы получить электрический ток? Как вам известно из курса физики, подобный переход электронов происходит в гальваническом элементе.

Рассмотрим принцип его действия на примере реакции вытеснения цинком меди из раствора ее соли. Для этого воспользуемся прибором, показанным на рисунке 27, *б*. В одно из отделений сосуда с пористой перегородкой нальем раствор какой-нибудь соли цинка (например, $ZnSO_4$), а в другое отделение — раствор какой-нибудь соли меди (например, $CuSO_4$). Пластинку цинка опустим в раствор соли цинка, а пластинку меди — в раствор соли меди. Соединим металлы проволокой. На цинковой пластинке происходит окисление цинка и образование ионов:

$$Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$$

Отданные атомами цинка электроны поступают через внешнюю цепь на медную пластинку, на которой происходит восстановление ионов меди и образование металла:

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$$

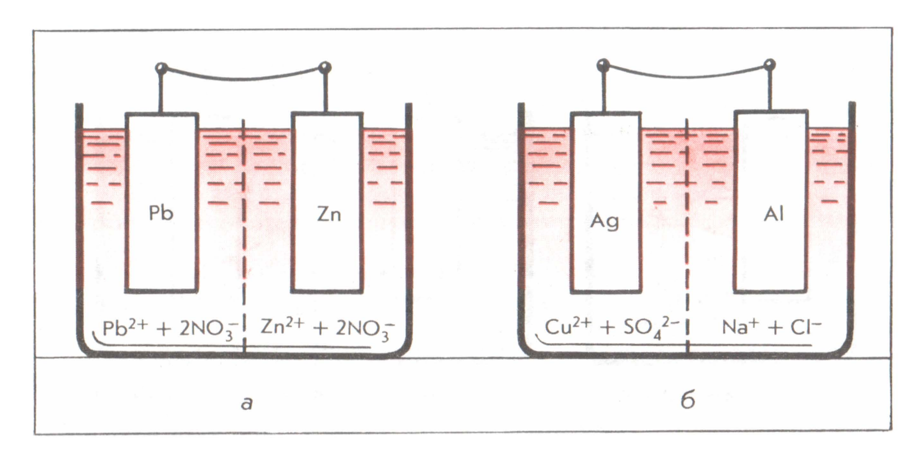


Рис. 28. Схема гальванического элемента: цинково-свинцового (*а*); алюминиево-серебряного (*б*).

Суммарное уравнение окислительно-восстановительных реакций, протекающих одновременно на электродах:

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu, \Delta H = -217 \text{ кДж}$$

Гальванометр, включенный в цепь, показывает наличие электрического тока, т. е. направленное движение электронов, образующихся в результате окислительно-восстановительной реакции. Перенос зарядов в электролите осуществляется анионами SO_4^{2-}, проходящими через пористую перегородку.

Итак, при внесении цинка непосредственно в раствор соли меди химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в теплоту. При проведении этой же реакции в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую: за счет химической реакции получается электрический ток.

Химические источники тока весьма разнообразны. Они служат источником электрической энергии средств связи (радио, телефон, телеграф), источником для освещения автомобилей, железнодорожных вагонов, обеспечивают электрической энергией подводные лодки, искусственные спутники Земли и космические корабли. На автомобилях, самолетах, тракторах они применяются для приведения в действие стартера. Гальванические элементы — основа батарей электрических карманных фонариков, транзисторных приемников и магнитофонов, электрических часов и т.д.

?

1. Объясните работу гальванических элементов, изображенных на рисунке 28.

2. В раствор, содержащий 340 г сульфата меди (II), внесли 28 г железных опилок. Какова масса выделившейся меди?

Лабораторное занятие № 5
Сравнение химической активности металлов

Опыт 1. *Сравнение восстановительной активности цинка и меди.* В пробирку налейте 2 мл соли цинка, а в другую пробирку — столько же раствора соли меди (II). В первую пробирку опустите кусочек меди, во вторую — кусочек цинка. В какой из пробирок происходит реакция? Опишите наблюдаемое. Составьте уравнение реакции.

Опыт 2. *Сравнение восстановительной активности цинка и свинца.* В пробирку с 2 мл раствора соли цинка внесите кусочек свинца (предварительно очистив его поверхность напильником), а в пробирку с 2 мл раствора соли свинца внесите кусочек цинка. Опишите наблюдаемое. Составьте уравнение реакции.

Опыт 3. *Сравнение восстановительной активности свинца и меди.* Исследуйте поведение меди и свинца соответственно в растворах солей свинца (II) и меди (II). Опишите наблюдаемое. Составьте уравнение реакции.

На основании результатов проведенных опытов расположите исследованные металлы в ряд в порядке уменьшения их химической активности.

Объясните относительное расположение исследованных металлов в этом ряду, исходя из значений суммарной энергии перехода металла в состояние гидратированных ионов. (Данные, необходимые для расчетов, приведены в приложении.)

§ 29. Электрохимический ряд напряжений металлов

В VIII классе вы познакомились с рядами активности металлов (см. «Химия-8»). Вспомните, какие металлы этого ряда вытесняют водород из кислот, какие — не вытесняют.

Обсудим результаты опытов, которые вы проделали на предыдущем уроке. Если поместить металл в раствор соли химически менее активного металла, то протекает окислительно-восстановительная реакция. В результате реакции активный металл вытесняет менее активный металл из раствора его соли.

Сравним химическую активность железа, ртути, меди. При внесении в раствор соли меди (II) железная пластинка покрывается красноватым налетом меди:

$$Fe\ (к) + Cu^{2+}\ (р) = Fe^{2+}\ (р) + Cu\ (к),\ \Delta H < 0$$

восстано- окислитель
витель

В свою очередь медь активнее ртути. В этом нетрудно убедиться, если в раствор ртути внести медную пластинку. На поверхности пластинки выделяется металлическая ртуть:

$$Cu\ (к) + Hg^{2+}\ (р) = Cu^{2+}\ (р) + Hg\ (ж),\ \Delta H < 0$$

восстано- окислитель
витель

Таким же способом можно экспериментально сравнить восстановительную активность и других металлов. Результаты экспериментального исследования находятся в соответствии с результатами расчетов сравнительной химической активности металлов, как это было сделано в § 28. На основании экспериментальных и теоретических данных металлы можно расположить в порядке уменьшения их химической активности в известный вам ряд:

K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

→

Уменьшение восстановительной способности металлов

Ряд активности металлов можно составить, также сопоставляя значения напряжения гальванического элемента, из определенной пары металлов. Очевидно, что напряжение на электродах гальванического элемента будет тем больше, чем резче отличаются металлы по своей химической активности.

На рисунке 29 показан прибор, с помощью которого можно измерить электрическое напряжение между электродами. На стеклянную пластинку помещают полоски фильтровальной бумаги, пропитанные растворами солей разных металлов. На каждую полоску накладывают пластинку из металла, раствором соли которого пропитана бумажная полоска. Поперек этих полосок помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором какого-либо электролита. При прикосновении проводами от вольтметра к любой паре металлических пластинок его стрелка отклоняется тем сильнее, чем дальше расположены друг от друга металлы в ряду активности. Поэтому этот ряд обычно называют *электрохимическим рядом напряжений металлов.*

В электрохимический ряд напряжений металлов включен и водород, так как водород, подобно металлам, в растворе может находиться в виде катиона. Все металлы, стоящие в этом ряду впереди водорода, способны вытеснять его из растворов кислот. Металлы, стоящие в ряду за водородом, из кислот его не вытесняют. Каждый последующий металл вытесняет предыдущий из раствора его соли.

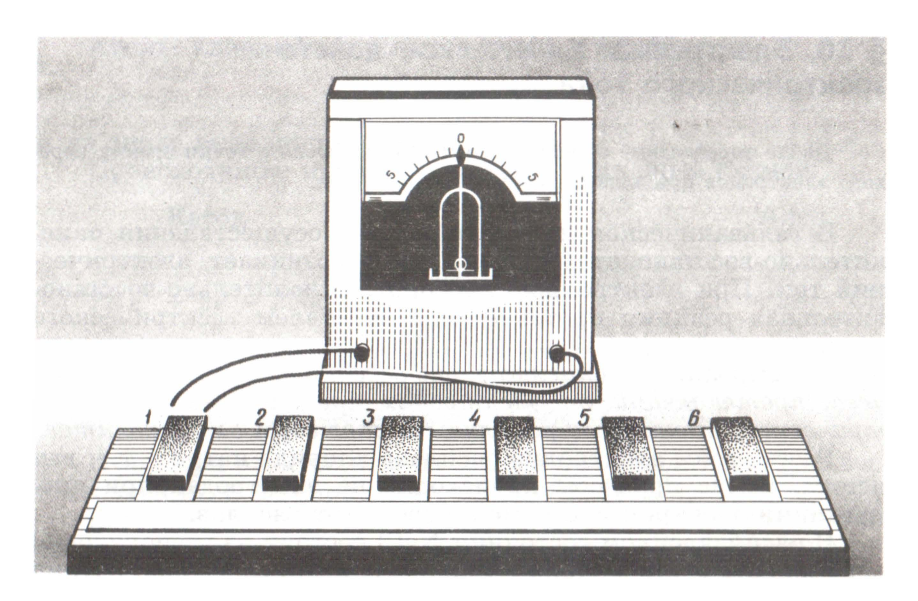


Рис. 29. Прибор, с помощью которого можно измерить электрическое напряжение гальванического элемента, образованного сочетанием разных металлов: *1* — цинк, *2* — железо, *3* — никель, *4* — свинец, *5* — медь, *6* — серебро.

1. Заполните таблицу 5, поставив знак плюс под символом иона металла, который вытесняется из раствора его соли цинком, железом, медью. **?**

Т а б л и ц а 5. **Сравнение химической активности ряда металлов**

Ионы металлов / Металл	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Ag^{+}
Zn						
Fe						
Cu						

Составьте уравнения возможных реакций.

2. При взаимодействии 0,449 г образца технического цинка с хлороводородной кислотой выделилось 127,6 мл водорода (при н.у.). Какова массовая доля примесей в техническом цинке?

3. Как относятся щелочные и щелочноземельные металлы к воде? Вытесняют ли они другие металлы из водных растворов солей?

§ 30. Электролиз. Химическое действие электрического тока

Дайте определение окислителя и восстановителя с точки зрения перехода электронов при электрохимическом процессе.

В гальваническом элементе за счет осуществления окислительно-восстановительной реакции возникает электрический ток. При электролизе, наоборот, окислительно-восстановительная реакция протекает под действием электрического тока.

Электролиз — окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через расплавы и растворы электролитов.

Рассмотрим электролиз расплава хлорида натрия, т.е. выясним, какие процессы происходят на электродах при пропускании электрического тока через этот расплав.

В расплавленном состоянии NaCl состоит из беспорядочно перемещающихся положительно заряженных ионов натрия Na^+ и отрицательно заряженных хлорид-ионов Cl^-:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

Если в расплав погрузить два электрода и соединить их с источником постоянного тока, то один из электродов заряжается положительно (анод), а другой — отрицательно (катод). Ионы в расплаве приобретают направленное движение.

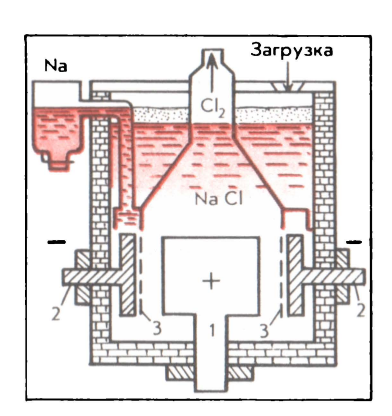


Рис. 30. При электролизе расплава хлорида натрия на аноде (*1*) выделяется хлор, а на катоде (*2*) — натрий. От смешения продуктов электролиза предохраняет диафрагма (*3*).

Под действием электрического поля катионы Na^+ движутся к отрицательно заряженному электроду — катоду, а анионы Cl^- — к положительно заряженному электроду — аноду. На катоде катионы присоединяют электроны и превращаются в электронейтральные атомы:

$$Na^+ + \bar{e} = \overset{0}{Na}$$

Атомы натрия объединяются в кристаллическую решетку — на катоде осаждается металлический натрий.

На аноде анионы хлора, наоборот, отдают электроны и окисляются в атомы хлора:

$$Cl^- - \bar{e} = Cl$$

Атомы хлора объединяются далее в молекулы:

$$Cl + Cl = Cl_2$$

и на аноде выделяется свободный хлор.

Происходящие процессы можно представить схемой:

Катод	2NaCl	Анод
	$\uparrow\downarrow$	
	$\leftarrow 2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow$	
$2Na^+ + 2\bar{e} = 2Na$		$2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2$

Суммарное уравнение реакции следующее:

$$2NaCl \text{ (расплав)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na \text{ (к)} + Cl_2 \text{ (г)}$$

Итак, при электролизе на катоде происходит процесс восстановления, а на аноде — процесс окисления.

Восстановительное и окислительное действие электрического тока значительно сильнее, чем подобное действие веществ — химических восстановителей и окислителей. Поэтому в технике электрохимическое окисление применяется для получения наиболее активных неметаллов (фтора, хлора), а электрохимическое восстановление — для получения таких активных металлов, как натрий, магний, алюминий.

?

1. По рисунку 30 воссоздайте схему промышленного получения натрия и хлора электролизом расплава хлорида натрия.

2. Какой из катионов — Zn^{2+} или Cu^{2+} — будет легче восстанавливаться? При обосновании ответа используйте данные таблицы 5 и электрохимический ряд напряжений металлов. В какой взаимосвязи находится восстановительная способность металла и окислительная способность его катиона?

3. Электролизу подвергается раствор, содержащий ионы металлов Ag^+, Cu^{2+}, Fe^{2+}. В какой последовательности будут осаждаться эти металлы на катоде? Дайте обоснованный ответ.

4. При электролизе водного раствора хлорида меди (II) в электролизере с угольными электродами на катоде появляется осадок розового цвета. На аноде выделяется газ. Какие процессы осуществляются при электролизе водного раствора $CuCl_2$? Составьте схему электролиза.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП I—III ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 31. Общая характеристика подгруппы бора

Перед чтением параграфа охарактеризуйте подгруппу элементов, ответив на вопросы «Памятки к изучению подгруппы элементов».

К *p*-элементам III группы периодической системы Д. И. Менделеева относятся бор B, алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl. На внешнем слое их атомов находятся три электрона:

B	Al	Ga	In	Tl
$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$

Как и в ранее рассмотренных подгруппах, здесь проявляется общая тенденция: с ростом атомного номера элемента признаки неметаллического элемента ослабевают, а признаки металлического элемента усиливаются. Бор — неметаллический элемент, таллий — металлический элемент. В виде простых веществ бор — неметалл (напоминает кремний), а таллий — металл (напоминает свинец).

Степень окисления +3 у этих элементов проявляется в оксидах: B_2O_3, Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, гидроксидах: H_3BO_3, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$.

§ 32. Алюминий

1. Ответьте на вопросы 1—3 «Памятки к изучению химического элемента». 2. В каких областях техники используется алюминий?

Алюминий — металл серебристо-белого цвета, относится к легким ($\rho = 2{,}7$ г/см^3) и легкоплавким (температура плавления 659 °C) металлам. Алюминий исключительно пластичен: его можно вытягивать в проволоку и прокатывать в фольгу. Алюминий — хороший проводник теплоты и электрического тока (его электрическая проводимость составляет 0,6 от электрической проводимости меди). Алюминий применяется для изготовления электрических проводов. Последние в два раза легче медных.

Особо чистый алюминий хорошо отражает световые лучи. Им покрывают зеркала оптических телескопов. Мелко измельченный алюминиевый порошок (разумеется, не столь высокой чистоты) входит в состав краски для покрытия металлических изделий и сооружений.

Алюминий — один из самых активных металлов, т.е. является сильным восстановителем. По этому признаку алюминий уступает лишь щелочным и щелочноземельным металлам. Если тонкий порошок алюминия распылить в пламени горелки, то он сгорает, образуя яркие вспышки. Алюминий окисляется кислородом воздуха уже при обычной температуре. Образующийся при этом оксид Al_2O_3 покрывает поверхность алюминия в виде очень тонкой пленки и тем самым предохраняет алюминий от дальнейшего окисления. При механическом воздействии и нагревании пленка не отслаивается. Если один конец алюминиевой проволоки внести в пламя горелки, то он расплавляется. Однако расплавленный алюминий не течет, так как оказывается в своеобразном чехле из оксида алюминия.

Вследствие способности к пассивированию алюминий применяют как добавку к сплавам для придания им жаростойкости, т.е. повышенной сопротивляемости к окислению при высокой температуре.

Если снять оксидную пленку, то алюминий проявляет присущую ему химическую активность. Погрузим алюминиевую пластинку в раствор соли ртути. Если под раствором процарапать поверхность пластинки, то в этом месте алюминий вытесняет из раствора соли ртуть и образует с ней сплав (*амальгама*). На амальгамированной поверхности оксидная пленка не удерживается. Теперь, если амальгамированный образец алюминия оставить на воздухе, то пластинка постепенно покрывается белым пушистым оксидом алюминия, как инеем. При внесении этой пластинки в воду алюминий вытесняет водород из воды:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

При окислении алюминия кислородом выделяется очень большое количество теплоты:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3,\ \Delta H = -3352\ \text{кДж}$$

Следовательно, в оксиде алюминия очень прочная химическая связь. Поэтому алюминий способен восстанавливать менее активные металлы из их оксидов.

Смесь порошка алюминия и оксида железа (термит) насыплем в графитовый тигель с отверстием внизу. Тигель поставим на железный лист, под который подставим чашку с песком. Воткнем в смесь магниевую ленту. При поджигании магниевой ленты смесь загорается. Происходит реакция:

$$8Al + 3Fe_3O_4 = 9Fe + 4Al_2O_3,\ \Delta H = -3241 \text{ кДж}$$

Она сопровождается выделением большого количества теплоты. При этом развивается высокая температура (порядка 3000°C) и продукты реакции плавятся. Расплавляется и железный лист под отверстием графитового тигля. Расплавленная масса струей выливается в песок.

Вследствие высокой химической активности алюминий используют в качестве восстановителя в металлургии.

?

1. Почему алюминиевая посуда не разрушается кипящей водой?

2. Каково отношение алюминия к концентрированной азотной кислоте (см. § 8) и какое практическое применение в связи с этим находит алюминий?

3. Составьте схему изменения степеней окисления элементов в процессе «горения» термита. Оксид Fe_3O_4 можно представить как $FeO \cdot Fe_2O_3$.

§ 33. Соединения алюминия

Каковы кислотно-основные свойства оксида и гидроксида алюминия?

В периодической системе алюминий расположен между неметаллическим элементом бором и металлическим элементом галлием по подгруппе и между металлическим элементом магнием и неметаллическим элементом кремнием в периоде. Как такое положение алюминия в периодической системе сказывается на кислотно-основных свойствах его оксида и гидроксида? Очевидно, по химической природе оксид Al_2O_3 и гидроксид $Al(OH)_3$ должны относиться к амфотерным соединениям.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ — это белое твердое вещество, нерастворимое в воде. Будучи амфотерным, вступает в реакции как с кислотами, так и со щелочами. Если на $Al(OH)_3$ подействовать соляной кислотой, гидроксид растворяется:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$$

Образуется раствор соли хлорида алюминия в воде:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

В этой реакции гидроксид алюминия проявляет свойства основания.

Но $Al(OH)_3$ растворяется также при действии на него раствора щелочи:

$$Al(OH)_3 + OH^- = Al(OH)_4^-$$

или

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

В этой реакции $Al(OH)_3$ присоединяет гидроксид-ионы, т. е. проявляются свойства кислоты.

Амфотерными свойствами, разумеется, обладает и оксид алюминия Al_2O_3. Поскольку оксид и гидроксид алюминия амфотерные соединения, металлический алюминий взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами. Если алюминиевую проволоку опустить в горячий раствор щелочи, то через некоторое время начинается бурное выделение водорода. Этот процесс можно объяснить так. В растворе щелочи оксидная пленка на алюминии растворяется. Освобожденный от пленки алюминий взаимодействует с водой:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2$$

А образовавшийся гидроксид алюминия взаимодействует со щелочью:

$$Al(OH)_3 + OH^- = Al(OH)_4^-$$

или суммарно:

$$2Al + 2OH^- + 6H_2O = 2Al(OH)_4^- + 3H_2$$

По предложению химика И. А. Горбова в русско-японскую войну с помощью этой реакции получали водород для наполнения аэростатов.

Алюминий — третий по распространенности (после кислорода и кремния) элемент земной коры. Встречается он в виде кислородсодержащих соединений. Это минерал *корунд* Al_2O_3 . Он отличается очень высокой твердостью. Прозрачные кристаллы корунда бывают окрашены в красный (*рубин*) и синий (*сапфир*) цвета. В настоящее время рубины и сапфиры получают искусственно. Рубины используют в качестве опорных камней в точных механизмах (например, в часах), а также как лазеры. Непрозрачные, содержащие много примесей кристаллы корунда (*наждак*) используют как абразивный материал. Из наждака изготовляют шлифовальные круги, бруски для шлифовки и полировки металлов.

Бокситы, главной составной частью которых является гидроксид алюминия, применяются для получения оксида алюминия (глинозем), а затем алюминия.

Наиболее распространены в природе *алюмосиликаты*. В алюмосиликатах алюминий выполняет ту же роль, что неметаллический элемент кремний. Алюмосиликатами, например, являются *полевые шпаты*, в частности $K[AlSi_3O_8]$, нефелин Na $[AlSiO_4]$.

?

1. В виде каких ионов находится алюминий в кислой и щелочной средах? Почему при получении $Al(OH)_3$ обменной реакцией лучше использовать аммиачную воду, а не сильную щелочь?

2. Составьте уравнения реакций следующих превращений: $Al \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow K[Al(OH)_4] \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$.

3. Почему алюминий не вытесняет водород из воды, но легко вытесняет его из водных растворов щелочей? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

4. Целесообразно ли хранить раствор стиральной соды Na_2CO_3, а также продуктов молочнокислого брожения в алюминиевой посуде?

Ответ обоснуйте.

5. Определите массовую долю в смеси порошков алюминия и магния, если при действии на 2,1 г смеси раствором щелочи выделяется 1,12 л водорода, а при действии на такую же массу смеси соляной кислотой выделяется 2,24 л водорода (при н.у.).

Лабораторное занятие № 6

Алюминий и его соединения

Опыт 1. *Взаимодействие алюминия с растворами кислот.* В две пробирки поместите 2—3 кусочка алюминия. В одну из пробирок прилейте 3—4 мл соляной кислоты, а в другую — 3—4 мл разбавленной серной кислоты. Если реакция не идет, содержимое пробирки слегка нагрейте. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнения реакций.

Опыт 2. *Взаимодействие алюминия с растворами щелочей.* В пробирку к 2—3 кусочкам алюминия прилейте раствор гидроксида натрия. Если реакция не наблюдается, содержимое пробирки слегка нагрейте. Объясните наблюдаемое. В обоснование ответа приведите уравнения реакций.

Опыт 3. *Пассивирование алюминия.* Алюминиевую пластинку поместите в пробирку с соляной кислотой. Обратите внимание на протекание процесса. Выньте пластинку из кислоты, обмойте водой и опустите в концентрированную азотную кислоту. Вынув пластинку из азотной кислоты, обмойте ее водой и снова опустите в соляную кислоту. Почему на этот раз водород не выделяется? Для объяснения наблюдаемого приведите уравнения происходящих реакций.

Опыт 4. *Получение гидроксида алюминия и исследование его кислотно-основных свойств.* Получите гидроксид алюминия обменной реакцией между раствором соли алюминия и водным раствором аммиака. Полученный осадок разделите на две части. К одной части прилейте соляную кислоту, к другой части — избыток раствора гидроксида натрия. Что наблюдаете? Составьте уравнения реакций. Каковы кислотно-основные свойства гидроксида алюминия?

Опыт 5. *Гидролиз солей алюминия.* Экспериментально определите характер среды раствора: а) хлорида алюминия; б) сульфата алюминия. Объясните наблюдаемое.

§ 34. Общая характеристика подгруппы бериллия

Перед чтением параграфа ответьте на вопросы «Памятки к изучению подгруппы элементов».

Согласно положению в периодической системе *s*-элементов: бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra образуют *подгруппу бериллия*. В их атомах на внешнем, т.е. валентном, слое имеются два электрона:

Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$

Для этих элементов характерна степень окисления +2.

Каковы химические свойства рассматриваемых элементов по сравнению со свойствами элементов соседних с ними подгрупп? Бериллий расположен в периодической системе между типичным металлическим элементом литием и неметаллическим элементом бором. Можно предположить, что оксид и гидроксид бериллия проявляют амфотерные свойства. Это предположение подтверждается экспериментальными данными.

В ряду Be — Ra происходит увеличение размеров атомов и уменьшение их энергии ионизации, т.е. металлические признаки элементов усиливаются.

Кальций, стронций и барий называют еще *щелочноземельными металлами*. Это название происходит от способности их оксидов при взаимодействии с водой образовывать щелочи. Ранее оксиды этих металлов называли землями (сравните: глинозем, кремнезем).

Как получают рассматриваемые металлы? Вследствие их высокой химической активности эти металлы получают электролизом их расплавленных соединений.

§ 35. Кальций

Ответьте на вопросы «Памятки к изучению химического элемента».

Кальций — один из самых распространенных элементов в земной коре. Чаще всего он встречается в виде алюмосиликатов и минерала *кальцита* $CaCO_3$. Кальцит — составная основная часть *известняка, мела* и *мрамора*.

Из соединений кальция рассмотрим оксид и гидроксид. Оксид CaO — тугоплавкое вещество белого цвета. Получают его разложением карбоната кальция (известняка) при нагревании (около 1000 °C):

$$CaCO_3\ (к) \rightleftarrows CaO\ (к) + CO_2\ (г),\ \Delta H = 178\ кДж$$

Этот процесс эндотермический, его протекание при высокой температуре обеспечивает энтропийный фактор (выделяется газ).

Практическое применение CaO основано на его способности с водой образовывать гидроксид. При этом выделяется такое большое количество теплоты, что вода закипает. Поэтому в производстве эта реакция называется гашением извести, оксид кальция — *негашеной известью*, а гидроксид кальция — *гашеной известью*.

Тестообразная смесь гашеной извести, воды и песка служит в качестве вяжущего материала (известковый раствор). Поглощая из воздуха углекислый газ, гидроксид кальция превращается в карбонат:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Одновременно некоторая часть оксида кремния (IV) превращается в силикат:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 = CaSiO_3\downarrow + H_2O$$

Происходит постепенное затвердевание («схватывание») смеси, и образуется прочная масса. Известковым раствором пользуются для скрепления кирпичей в строительстве. Раствор гашеной извести используют для покрытия стен перед их побелкой.

Из средних солей кальция растворимы лишь немногие (см. приложение). Значительно лучше растворяются кислые соли. Например, фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$ нерастворим, а дигидрофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2$ растворим (см. § 15). Вам известно, что перевод средней соли в кислую возможен при действии на нее кислоты.

Проведем следующий опыт. Через раствор гидроксида кальция будем пропускать ток оксида углерода (IV). Раствор мутнеет — образуется нерастворимый карбонат кальция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

При дальнейшем пропускании CO_2 помутнение раствора исчезает — $CaCO_3$ превращается в гидрокарбонат в кислой среде:

$$H_2O + CO_2 = H_2CO_3$$
$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

Или суммарно:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Гидрокарбонат кальция существует только в растворах. При нагревании происходит его разложение:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2CO_3 \begin{matrix} \nearrow CO_2\uparrow \\ \searrow H_2O \end{matrix}$$

При этом снова выпадает осадок карбоната кальция.

Процессы взаимного превращения карбоната и гидрокарбоната кальция протекают в природе постоянно. Природные воды, содержащие растворенный углекислый газ, проходя через залежи известняка, переводят $CaCO_3$ в $Ca(HCO_3)_2$. Растворенный гидрокарбонат они уносят с собой. За многие века эти процессы привели к образованию в толщах известняка огромных пустот — карстовых пещер. Такие пещеры встречаются, например, на территории Чехии, Абхазии.

Выходя на поверхность земли, воды, содержащие $Ca(HCO_3)_2$, частично испаряются, выделяется CO_2, и образуется $CaCO_3$, иногда в виде красивых натеков — сталактитов (рис. 31) и сталагмитов.

Поступающий в океан с природными водами гидрокарбонат кальция в результате жизнедеятельности некоторых организмов превращается в карбонат кальция, который идет на построение скелета, раковин, панцирей этих живых организмов. Это один из путей выделения соединений кальция из раствора. Так, для образования раковины устрица должна пропустить через организм такое количество воды, которое в 50 тыс. раз превышает ее собственную массу. После отмирания организмов их скорлупы отлагаются на дне моря, образуя за многие столетия огромные скопления кальцита. Под микроскопом видно, что мел представляет собой скопление раковин отмерших мельчайших организмов.

Карбонат кальция в виде известняка используют как строительный материал. Применяют его как сырье для производства извести и цемента. В сельском хозяйстве известняк применяют для понижения кислотности почв и улучшения их структуры, а известковое молоко — для побелки стволов деревьев.



Рис. 31. Сталактиты в карстовой пещере — натечные известковые образования.

В природе распространен материал *гипс* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Этот минерал очень мягок, крошится ногтем. При нагревании гипс можно превратить в *алебастр* $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (на 1 моль $CaSO_4$ приходится 0,5 моль воды).

Если размешать порошок алебастра с водой в виде кашицы, то через некоторое время смесь затвердевает. Образуется гипс:

$$2[CaSO_4 \cdot 0,5H_2O] + 3H_2O = 2[CaSO_4 \cdot 2H_2O]$$

На этом свойстве гипса основано его применение. Из гипса делают лепные украшения, статуэтки, применяют для накладывания повязок при переломах костей для правильного их срастания. В смеси с гашеной известью алебастр применяют для оштукатуривания стен.

?

1. Составьте уравнения реакций следующих превращений:

$$Ca \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaCl_2$$

2. Почему при получении CO_2 в аппарате Киппа лучше применять соляную, а не серную кислоту?

3. Приведите известные вам примеры, иллюстрирующие роль живых организмов в круговороте элементов в природе.

4. Сколько молей воды приходится на 1 моль нитрата кальция в кристаллогидрате и какова его формула, если массовая доля воды составляет 30,5%?

§ 36. Жесткость природной воды и способы ее устранения

1. Составьте уравнения реакций: а) превращения карбоната кальция в гидрокарбонат; б) превращения гидрокарбоната в карбонат. 2. Как вы думаете, почему при кипячении воды часто образуется накипь?

Вы знаете, вода в природе совершает огромную работу. Она разрушает горные породы, переносит огромные массы веществ. Даже так называемая пресная вода содержит в большем количестве или в меньшем количестве растворенные вещества.

Природные пресные воды в основном содержат катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и анионы SO_4^{2-}, HCO_3^-. Это объясняется тем, что как сульфаты, так и гидрокарбонаты кальция и магния растворимы в воде. Если содержание солей в воде незначительно, то воду называют *мягкой*, в противном случае — *жесткой*. Пример мягкой воды вам хорошо известен — это дождевая вода.

Жесткость воды некоторых рек

Река	Пункт	Жесткость воды, мэкв/л		
		общая	карбонатная	некарбонатная
Волга	г. Вольск	5,9	3,5	2,4
Днепр	с. Разумовка	3,7	3,2	0,5
Дон	ст. Аксакайская	5,6	4,3	1,3
Енисей	г. Красноярск	1,3	1,2	0,1
Москва	с. Татарово	4,2	4,1	0,1
Нева	с. Ивановское	0,5	0,5	0

Различают карбонатную и некарбонатную жесткость воды. Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов. При кипячении такой воды гидрокарбонаты разлагаются:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Образующийся карбонат оседает на стенках сосуда в виде накипи. Таким образом, карбонатная жесткость устраняется кипячением воды, поэтому ее называют *временной жесткостью.*

Некарбонатная жесткость обусловлена присутствием солей, не дающих осадка при кипячении. Поэтому ее называют еще *постоянной.*

Жесткая вода отличается некоторыми особенностями. Так, в жесткой воде мыло плохо мылится. Как это объяснить? Мыло — это соли натрия или калия и органических кислот. При попадании в жесткую воду мыла происходит реакция обмена катионами. Образуются нерастворимые соли кальция и магния, которые осаждаются на поверхности загрязненного предмета, например тканей. В жесткой воде по этой причине непроизводительно расходуется мыло.

Применение жесткой воды нарушает нормальную работу паровых котлов. Поверхность котлов покрывается накипью. Накипь имеет плохую теплопроводность, поэтому затрудняет нагревание воды. Это вызывает увеличение расхода топлива. (Даже слой накипи толщиной 1 мм повышает расход топлива на 5%.) Кроме того, из-за накипи металл котла перегревается и быстрее изнашивается.

Известно несколько способов устранения жесткости воды. Химические способы основаны на процессах перевода ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в нерастворимые соли. Так, карбонатную жесткость можно устранять добавлением к воде гидроксида кальция (известкового молока):

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Некарбонатную жесткость можно устранить добавлением к воде соды:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Для устранения жесткости воды применяются вещества-умягчители воды, ионно-обменники.

?

1. Для смягчения воды иногда применяют фосфат натрия. На чем основано применение этой соли?

2. Как доказать, что накипь содержит карбонаты? Как химическим способом очистить поверхность посуды, например чайника, от накипи в домашних условиях?

3. Для удаления накипи выпускаются специальные порошкообразные препараты, например «Антинакипин». В их состав входят твердые органические кислоты, кальциевые и магниевые соли которых растворимы. В чем заключается сущность удаления накипи с помощью таких препаратов?

4. Для умягчения жесткой воды можно использовать золу подсолнечника, которая содержит поташ K_2CO_3 (около 20%). Сколько граммов такой золы потребуется, чтобы устранить жесткость 20 л воды, содержащей 20,0 мг/л Ca^{2+} и 6 мг/л Mg^{2+} ?

5. Чем объяснить, что колодезная и ключевая вода, как правило, вкусная, а дождевая и снеговая — безвкусная?

6. Как получают дистиллированную воду?

Лабораторное занятие № 7

Щелочноземельные металлы

О п ы т 1. *Сравнение растворимости карбоната и гидрокарбоната кальция.* В пробирку с раствором гидроксида кальция (около 10 мл) пропустите ток оксида углерода (IV) до помутнения раствора. Объясните наблюдаемое. Затем пропускайте оксид углерода (IV) до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Объясните причину этого. Полученный раствор сохраните для проведения следующего опыта.

О п ы т 2. *Свойства гидрокарбоната кальция.* Ранее полученный раствор гидрокарбоната кальция разделите на три пробирки. В одну из них прилейте раствор гидроксида кальция (известковую воду), в другую — раствор карбоната натрия, а третью пробирку нагрейте.

Объясните наблюдаемое.

О п ы т 3. *Жесткость воды.* В пробирку налейте дистиллированную воду, в другую — раствор сульфата кальция. В две другие пробирки налейте раствор гидрокарбоната кальция. Одну из пробирок с этим раствором нагрейте и раствор прокипятите. После охлаждения во все четыре пробирки прибавьте по нескольку капель прозрачного раствора мыла.

В каких пробирках наблюдается помутнение? Объясните наблюдаемое.

§ 37. Общая характеристика подгруппы лития

Ответьте на вопросы «Памятки к изучению подгруппы элементов».

Обсуждением свойств *s*-элементов I группы мы заканчиваем рассмотрение элементов главных подгрупп периодической системы. При изучении предыдущего материала вы встречались с описанием свойств *s*-элементов I группы и их соединений. Теперь вы имеете достаточно знаний, чтобы самостоятельно рассказать об общих закономерностях, проявляемых в подгруппе *s*-элементов, и охарактеризовать свойства отдельных элементов и их соединений.

Материал этого параграфа построен в форме вопросов и ответов к ним. Сначала старайтесь ответить на вопрос, а затем, прочитав текст, проверьте свой ответ.

Вопрос 1. Какие элементы являются *s*-элементами I группы? Как называют образуемую ими подгруппу элементов?

Как видно из периодической системы, к *s*-элементам I группы относятся литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr. Эти элементы составляют подгруппу лития (подгруппу щелочных металлов).

Вопрос 2. Как по положению рассматриваемых элементов в периодической системе определить электронную конфигурацию внешнего слоя их атомов и предсказать их свойства?

У элементов главных подгрупп периодической системы (*s*- и *p*-элементы) число электронов на внешнем слое их атомов численно равно номеру группы, в которой они находятся. На внешнем слое атомов элементов подгруппы лития находится по одному электрону:

Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$

Этими элементами начинаются периоды (кроме I) периодической системы. Каждый из перечисленных элементов в своем периоде является наиболее типичным металлическим элементом. У атомов элементов подгруппы лития наибольший радиус и наименьшая энергия ионизации сравнительно с элементами соответствующих периодов. Поэтому для них характерно находиться в соединениях в виде однозарядных положительных ионов. Типичны соединения с преимущественно ионной связью.

Вопрос 3. Каков характер изменения в подгруппе радиуса атомов и их энергии ионизации?

Для иллюстрации ответа постройте графики зависимости от атомного номера элементов радиуса и энергии ионизации их атомов (см. приложение). Объясните ход полученных кривых.

В ряду Li — Na — K — Rb — Cs по мере увеличения числа заполняемых электронами слоев размеры атомов увеличиваются, а энергия ионизации уменьшается.

Вопрос 4. Почему простые вещества, образуемые элементами подгруппы лития, являются металлами? Как изменяются с увеличением атомного номера элемента в подгруппе температуры плавления и кипения щелочных металлов и чем это объясняется?

В атомах щелочных металлов один валентный электрон приходится на четыре валентные орбитали; кроме того, атомы имеют низкую энергию ионизации. Поэтому при объединении атомов щелочных металлов в кристаллическую решетку возникает металлическая связь. Отсюда щелочные металлы обладают металлическим блеском, мягки, очень пластичны, хорошо проводят электрический ток и теплоту. По сравнению почти со всеми остальными металлами они имеют низкие температуры кипения и плавления.

Как видно из таблицы 6 приложения, в ряду Li — Na — — K — Rb — Cs температуры плавления и кипения понижаются. Это объясняется уменьшением энергии атомизации металлов. Металлическая связь между относительно небольшими атомами в кристалле лития прочнее, чем между более крупными атомами в кристалле цезия.

Вопрос 5. Как изменяется с увеличением атомного номера элемента химическая активность щелочных металлов сравнительно с другими металлами? Приведите уравнения реакций, свидетельствующие о высокой химической активности щелочных металлов. Могут ли щелочные металлы встречаться в природе в свободном состоянии? Какие произойдут реакции, если металлический натрий находится во влажном воздухе? Какой образуется конечный продукт? Почему нельзя тушить горящий натрий водой?

В ряду Li — Na — K — Rb — Cs химическая (восстановительная) активность возрастает, так как уменьшается прочность химической связи в металлах и уменьшается энергия ионизации атомов.

Среди металлов щелочные металлы химически наиболее активны — наиболее сильные восстановители. Ими начинается электрохимический ряд напряжений металлов. Щелочные металлы непосредственно взаимодействуют почти со всеми неметаллами (водородом, кислородом, серой и пр.), например: $2Na+H_2=2NaH$— гидрид натрия. В частности, вследствие высокой химической активности металлический натрий и калий в лаборатории сохраняют под слоем керосина. Перевозят натрий и калий в запаянных сосудах.

Вопрос 6. Каковы характерные особенности оксида и гидроксида наиболее типичного металлического элемента? Опишите свойства гидроксида натрия и гидроксида ка-

лия. Каково их техническое название и чем оно объясняется?

Важный признак наиболее типичного металлического элемента: его гидроксид является щелочью. Наиболее широко употребляемые в лаборатории и технике гидроксид натрия и гидроксид калия — это белые кристаллические вещества, состоящие их ионов металла и гидроксид-ионов. Щелочи очень гигроскопичны (поглощают водяные пары) и поэтому расплываются на воздухе. При растворении их в воде выделяется большое количество теплоты. Растворы щелочи в воде мылкие на ощупь. Они разъедают кожу, ткани, бумагу. Поэтому их и называют *едкими щелочами* (едкий натр NaOH, едкое кали KOH). Со щелочами следует обращаться очень осторожно! Попавшая на кожу концентрированная щелочь вызывает долго не заживающие раны. Свойства гидроксидов других щелочных металлов напоминают свойства рассмотренных щелочей.

?

1. В правилах техники безопасности говорится, что попавшую на кожу или платье щелочь следует тотчас смыть водой, затем смочить пораженное место очень разбавленным раствором какой-либо кислоты (обычно уксусной) и вновь промыть водой. Объяснить сущность указанных операций.

2. Как вы думаете, почему в электрохимическом ряду напряжений металлов кальций находится впереди натрия? Сравните энергию перехода Na (к) → Na^+ (р) и Ca (к) → Ca^{2+} (р)

Упражнения на тему: «Применение соединений щелочных металлов»

При изучении курса химии вы встречались с большим числом соединений щелочных металлов. И для многих из них вы можете назвать области применения. Выполните следующие задания. Необходимый для этого материал вы можете найти в учебнике по предметному указателю.

Задание 1. Основное сырье, из которого получают натрий и его соединения, — хлорид натрия. Хлорид натрия добывают из природных залежей каменной соли или морской воды. Какие вам известны озера, богатые поваренной солью? Как образовались эти озера?

Задание 2. Из хлорида натрия получают металлический натрий и хлор. На каких процессах основано получение этих продуктов и как они осуществляются в промышленности? Как вы думаете, какие продукты образуются при электролизе раствора хлорида натрия?

Задание 3. Что такое кальцинированная сода, кристаллическая сода, питьевая сода? Если вы затруднялись с ответом, повторите § 19.

Задание 4. Соду используют для получения стекла. Какие реакции лежат в основе получения оконного стекла?

Задание 5. Для каких целей в основном применяют соли калия?

Задание 6. Как экспериментально распознать соду, мел, сульфат натрия, гипс, если иметь в своем распоряжении воду и азотную кислоту?

Лабораторное занятие № 7 (продолжение)

Щелочные и щелочноземельные металлы

Опыт 1. *Окрашивание пламени соединениями.* Один из способов качественного обнаружения соединений щелочных и щелочноземельных металлов основан на их способности окрашивать пламя горелки.

Железную проволоку промойте в соляной кислоте, а затем прокалите в пламени горелки. Смочите проволоку раствором хлорида натрия и внесите в пламя горелки. В какой цвет окрашивается пламя? Таким же образом установите окраску пламени при внесении в него соединений калия, кальция, стронция.

Почему пламя водорода, выходящего из железной трубки, бесцветно, а выходящего из стеклянной трубки имеет желтую окраску?

Опыт 2. *Гидролиз солей натрия и калия.* Исследуйте с помощью кислотно-основного индикатора характер среды раствора следующих солей: хлорида натрия (калия), сульфата натрия (калия), карбоната натрия (калия), фосфата натрия (калия). Объясните результаты наблюдений.

ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 38. Общая характеристика *d*-элементов

По какому признаку химические элементы подразделяются на: а) *s*-элементы; б) *p*-элементы; в) *d*-элементы?

К элементам побочных подгрупп периодической системы относятся *d*-элементы. Характерной особенностью этих элементов является то, что в их атомах валентные электроны находятся в *s*-орбитали внешнего и *d*-орбитали предвнешнего слоя, например:

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$

Co	Ni	Cu	Zn
$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$

У атомов *d*-элементов структура внешнего слоя примерно одинакова (1 или 2 электрона). Поэтому *d*-элементы проявляют некоторые общие свойства. Простые вещества *d*-элементов являются металлами. *d*-Элементы проявляют переменные степени окисления. Поэтому они образуют большое число разнообразных химических соединений.

Так, хром $3d^54s^1$ проявляет степени окисления +2, +3, +6. Этим степеням окисления соответствуют следующие оксиды и гидроксиды:

CrO	Cr_2O_3	CrO_3
$Cr(OH)_2$	$Cr(OH)_3$	H_2CrO_4
соединения основного характера	соединения амфотерного характера	соединения кислотного характера

Наблюдается закономерность: чем выше степень окисления *d*-элемента, тем слабее проявляются у его оксида и гидроксида основные свойства и тем сильнее проявляются кислотные свойства:

$Cr(OH)_2$ — основание средней силы, $Cr(OH)_3$ — амфотерное соединение, H_2CrO_4 — хромовая кислота (относится к сильным кислотам).

Для *d*-элементов характерны окислительно-восстановительные реакции. Например, соединения хрома (VI) являются

сильными окислителями, а соединения хрома (II) — восстановителями.

К подкисленному серной кислотой раствору хромата калия K_2CrO_4 прильем раствор сульфата (IV) натрия Na_2SO_3. Окраска раствора изменяется. Сущность этого процесса выражается следующим уравнением:

$$2K_2\overset{+6}{Cr}O_4 + 3Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 5H_2SO_4 = \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + 3Na_2\overset{+6}{S}O_4 + $$
$$+ 2K_2SO_4 + 5H_2O$$

$\overset{+6}{Cr}$	→	$\overset{+3}{Cr}$	2
$\overset{+4}{S}$	→	$\overset{+6}{S}$	3

$$2\overset{+6}{Cr} + 3\overset{+4}{S} = 2\overset{+3}{Cr} + 3\overset{+6}{S}$$

Хромат калия — окислитель, а сульфат (IV) натрия — восстановитель.

Большинство соединений *d*-элементов окрашены.

?

1. Составьте уравнения реакций, иллюстрирующих кислотно-основные свойства гидроксидов хрома. Примите во внимание, что по кислотно-основным свойствам гидроксид хрома (II) сходен с гидроксидом магния, гидроксид хрома (III) — с гидроксидом алюминия, а хромовая кислота по этим свойствам напоминает серную кислоту.

2. Закончите следующее уравнение реакции:

$Cr_2O_3 + Cl_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + ...$ Укажите окислитель и восстановитель в этой реакции.

3. Почему H_2CrO_4 является сильной кислотой?

§ 39. Железо

По «Памятке к изучению химического элемента» охарактеризуйте химический элемент железо. При ответе учтите, что для железа характерны степени окисления +2 и +3.

В обычных условиях железо — серебристо-белый металл; обладает высокой пластичностью, легко куется; имеет высокую температуру плавления (1536 °C).

Железо относится к металлам средней химической активности. В электрохимическом ряду напряжений оно располагается до водорода. Поэтому при взаимодействии с соляной и разбавленной серной кислотами железо вытесняет водород:

$$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$$

При этом образуются соли железа (II). В концентрированных серной и азотной кислотах при обычной температуре железо *пассивируется.*

При нагревании, в особенности в мелкораздробленном состоянии, железо окисляется почти всеми неметаллами. Ранее вы наблюдали горение железа в кислороде. Горение сопровождается разбрызгиванием искр — разлетаются частицы продукта реакции — окалины Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$):

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

Хорошо известна вам и реакция окисления железа серой.

Оксид железа (II) и гидроксид железа (II) проявляют основные свойства, т. е. взаимодействуют с кислотами:

$$FeO + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2O$$
$$Fe(OH)_2 + 2H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$$

Из образующихся растворов при выпаривании выделяются соли обычно в виде кристаллогидратов, например $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (железный купорос).

Соединения железа (II) проявляют восстановительные свойства, а соединения железа (III) — окислительные свойства. Этим объясняется неустойчивость гидроксида железа (II) на воздухе.

Получим гидроксид железа (II) реакцией обмена:

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$$

Образуется зеленоватый хлопьевидный осадок. На воздухе осадок тотчас начинает изменять окраску — буреет. Изменение окраски объясняется окислением $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$ кислородом воздуха:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Окислительные свойства соединений железа (III) можно наблюдать в следующем опыте. К раствору хлорида железа (III) добавим раствор иодида калия. Замечаем изменение окраски раствора и выделение иода:

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + 2KCl + I_2$$
$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$$

Железо входит в состав гемоглобина крови. В организме взрослого человека содержится в виде соединений около 4 г железа. При малокровии рекомендуют пищу, богатую соединениями железа (гречка, яблоки, салат).

Соединения железа обычно окрашены. Природные соединения, содержащие Fe_2O_3,— мумия (красный цвет), охра (желтый цвет) широко используются в качестве пигментов в производстве минеральных красок, эмалей.

1. Пользуясь данными таблиц приложения, обоснуйте способность железа вытеснять водород из кислот.

2. Для борьбы с вредителями садовых деревьев применяют раствор медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Можно ли готовить и хранить раствор медного купороса в железном ведре?

3. Почему обработанная в концентрированной азотной кислоте пластинка железа не вытесняет медь из растворов ее солей?

4. На основании ионных уравнений, приведенных в тексте, составьте уравнения реакций с участием конкретных химических соединений (солей, кислот, щелочей).

5. Приведите уравнения следующих превращений: $Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeCl_3$.

Лабораторное занятие № 8

Соединения железа

Опыт 1. *Получение и свойства гидроксида железа (II).* Получите гидроксид железа (II) реакцией обмена. Испытайте действие кислоты на полученный осадок. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнения реакций.

Опыт 2. *Окислительно-восстановительные свойства соединений железа.* а) Получите гидроксид железа (II). Перемешайте осадок стеклянной палочкой. Обратите внимание на изменение цвета осадка. Составьте уравнения реакций. б) В пробирку с раствором хлорида железа (III) прилейте раствор иодида калия. Объясните наблюдаемое.

Опыт 3. *Качественная реакция на ионы* Fe^{3+}. К раствору соли железа (III) прилейте раствор роданида аммония NH_4CNS. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнение реакции, имея в виду образование роданида железа (III) $Fe(CNS)_3$.

Лабораторное занятие № 9

Решение экспериментальных задач по теме «Металлы»

Задача 1. Экспериментально докажите, какой из металлов — железо или медь — находится в электрохимическом ряду напряжений до, а какой после водорода.

Задача 2. Как опытным путем сравнить химическую активность железа и меди?

Задача 3. Исходя из алюминия, получите раствор хлорида алюминия.

Задача 4. Исходя из алюминия, получите раствор гидроксоалюмината натрия.

Задача 5. Опытным путем докажите, что гидроксид алюминия проявляет амфотерные свойства.

Задача 6. Экспериментально определите, в какой из пробирок находится хлорид натрия, хлорид кальция, хлорид магния, хлорид железа (II), хлорид железа (III) и хлорид бария.

Задача 7. Проведите реакции, иллюстрирующие окислительно-восстановительные свойства ионов железа (II) и железа (III).

Задача 8. Составьте план экспериментального осуществления следующих химических превращений: $Cu \rightarrow CuO \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu$. После обсуждения плана работы с учителем приступайте к работе.

§ 40. Сплавы железа

Какие вы знаете сплавы железа? Где они применяются?

Железо — основной металл современной техники. В мире производится железа в 20 раз больше, чем всех остальных металлов. Железо — мягкий металл, достаточно химически активный.

Поэтому в чистом виде его не применяют, а используют в виде разнообразных сплавов.

Многие металлические сплавы (бронза, сталь) были известны еще в глубокой древности и уже тогда широко применялись. Однако состав и в особенности структуры сплавов были изучены лишь в конце XIX и начале XX в. В изучении природы сплавов большую роль сыграли работы русских ученых и инженеров П. П. Аносова, Д. К. Чернова, Н. С. Курнакова, французского ученого А. ле Шателье, немецкого ученого Г. Таммана и многих других.

Подавляющее большинство железных сплавов содержит углерод. Расплавленное железо растворяет до 4% углерода. При затвердевании расплава небольшие по размеру атомы углерода внедряются в кристаллическую решетку железа. Получается твердый раствор углерода в железе. В твердом растворе может содержаться 2% углерода. Остальная часть растворенного в расплавленном железе углерода выделяется при затвердевании в виде графита и в виде *карбида железа* Fe_3C. Таким образом, сплав железа с углеродом имеет сложный состав и сложную структуру. В зависимости от формы нахождения углерода в сплаве и его структуры свойства сплава будут существенно различаться.

Сплавы железа с углеродом разделяют на *чугуны* и *стали*. В чугунах содержится более 2% углерода, в сталях — менее 2% углерода.

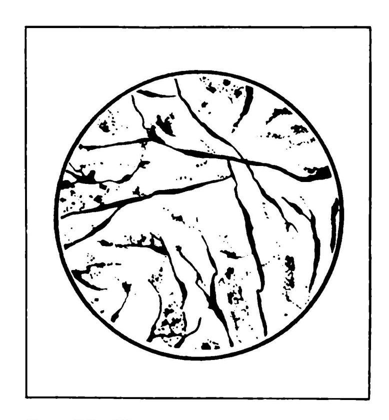


Рис. 32. Под микроскопом видно, что чугун содержит включения графита.

На рисунке 32 показана микрофотография одной из марок чугуна. На фотографии видно, что чугун содержит включения графита. Это понятно, так как в чугуне углерода содержится больше, чем может раствориться его в железе. Графит расположен в виде прожилок, поэтому такой чугун хрупок. Из серого чугуна отливают плиты, станины машин и др. Кроме углерода, чугун содержит также примеси кремния, фосфора, серы и марганца.

Сталь содержит менее 2% углерода, поэтому она по свойствам резко отличается от чугуна. Так, в отличие от чугуна сталь можно ковать, штамповать, прокатывать. Свойства стали в свою очередь зависят от количества содержащегося в ней углерода и способов ее термической обработки.

Если пластинку стали подержать в несветящемся пламени горелки, то поверхность ее станет сначала желтой, затем голубой и, наконец, серой. Это в результате нагревания появились цвета побежалости в тонкой пленке железной окалины Fe_3O_4. Если нагретую до красного каления пластинку быстро погрузить в холодную воду, то сталь станет хрупкой. Пластинка сломается при сгибании. Но зато она отличается высокой твердостью. Такой сталью можно поцарапать стекло.

Чтобы избавиться от хрупкости, сохранив большую твердость, сталь подвергается отпуску. Ее некоторое время подвергают нагреванию при невысокой температуре. При этом сильно снижается хрупкость, но твердость уменьшается незначительно.

Для придания сталям тех или иных свойств в их состав вводят другие металлы (а также кремний). Такие стали называются *легированными*. Легированные стали обладают особыми механическими и физико-химическими свойствами. Например, сталь, легированная вольфрамом, отличается высокой твердостью, поэтому применяется для изготовления инструментов и резцов. Легирование кремнием, алюминием, хромом делает сталь жаропрочной.

Хромоникелевая сталь отличается высокой коррозионной стойкостью. Создание кислотоупорных сталей определило развитие азотнокислотной промышленности. Из нержавеющей стали изготовляют столовые приборы.

1. Почему свойства сплавов железа с углеродом сильно зависят от количества содержащегося углерода? Как классифицируют сплавы по содержанию углерода?

2. В «Одиссее» Гомера приводятся такие строки: «Как погружает кузнец раскаленный топор или секиру в воду холодную, и зашипит с клокотанием железо, крепче железо бывает, в огне и в воде закаляясь»[1]. Прокомментируйте эти слова.

3. Назовите легированные стали и область их применения.

Лабораторное занятие № 10

Чугун и сталь

Опыт 1. *Различие чугуна и стали* (опыт групповой). В колбу положите кусочки чугуна, а в другую — стальные стружки: масса образцов должна быть примерно одинаковой. В колбы прилейте по 5—10 мл разбавленной соляной кислоты и слегка нагрейте. Когда прекратится бурное выделение газа, прилейте новую порцию кислоты, и так до тех пор, пока газ не перестанет выделяться. В какой из колб появилось больше темных хлопьев? Что это за хлопья? Объясните наблюдаемое.

Опыт 2. *Закалка и отпуск стали.* Для проведения опыта возьмите тонкую пластинку стали. Проверьте, царапает ли она стекло. С помощью щипцов внесите пластинку в пламя горелки. Когда пластинка раскалится до состояния красного каления, опустите ее в холодную воду. Проверьте, царапает ли пластинка стекло после такой обработки. Осторожно, надев очки, чтобы не попали осколки пластинки в глаза, попробуйте ее согнуть. Объясните наблюдаемое.

Внесите пластинку снова в пламя горелки. Когда она раскалится, выньте из пламени. Проверьте, сгибается ли пластинка и царапает ли она стекло. Объясните наблюдаемое.

§ 41. Коррозия металлов

На каких предметах вы наблюдали ржавчину? Из какого металла (сплава) изготовлены эти предметы?

В естественных условиях под воздействием воздуха, атмосферной и почвенной воды происходит постепенное разрушение — коррозия (от латинского слова corrosio — разъедание) металлов. Более всего от коррозии страдают железо и его сплавы. Примерно 1/4 выплавляемого железа и его сплавов идет на то, чтобы возместить ущерб, нанесенный коррозией.

---

[1] Цит. по кн.: **Савицкий Б. М., Клячко В. С.** Металлы космической эры. — М., 1978.

Но вред, наносимый коррозией, не определяется только потерей металла вследствие его разрушения. Даже при незначительном нарушении целостности трубы, парового котла или химического аппарата все сооружение приходит в негодность, нужно его или менять, или ремонтировать. А ведь вынужденная остановка одного крупного агрегата, например, химического или нефтехимического производства даже на сутки обходится чрезвычайно дорого. Особо отметим, что при коррозии загрязняется окружающая среда, т.е. возникают экологические проблемы.

Для того чтобы бороться с коррозией, необходимо знать причины и механизм ее протекания. Почему происходит коррозия? На этот вопрос легко ответить, если вспомнить, в каком виде металлические элементы находятся в природе. В природе они находятся (за редким исключением) в виде соединений. С химической точки зрения коррозия — это естественный процесс самопроизвольного превращения металла в более устойчивые соединения.

Различают два вида коррозии: *химическую* и *электрохимическую*. Примером химической коррозии является окисление металлов сухими газами.

Продукты химической коррозии могут покрывать поверхность металла и препятствовать дальнейшему окислению металла. Такой пленкой покрываются на воздухе алюминий, титан, хром. Поэтому эти металлы широко используют в качестве добавок к сталям для повышения их жаростойкости (повышения их сопротивляемости окислению).

Химическая коррозия железа происходит при нагревании его на воздухе. За счет окисления (при 600 °С и выше) на поверхности железа образуется окалина. Она имеет трещины, легко отслаивается и поэтому не защищает металл от дальнейшего окисления.

Вы знаете, что вольфрам используют для изготовления нити накаливания электрических лампочек. Но он не обладает жаростойкостью. Если извлечь вольфрамовую нить из лампочки и внести ее в пламя, то на ней появляется желтый налет оксида вольфрама (VI) WO_3, который при нагревании испаряется.

Рассмотрим сущность электрохимической коррозии. Вы знаете, что поверхность металла неоднородна (рис. 33). В ней имеются включения различных примесей. Химическая активность основного металла и его примесей различна. И если металлическое изделие контактирует с электролитом, то создаются условия для возникновения множества гальванических элементов. Одни участки поверхности металлического изделия играют роль анодов, другие — катодов. Анодные участки поверхности металлического изделия разрушаются. Таким образом, электрохимическая коррозия металлов

происходит за счет действия микрогальванических элементов.

Одним из наиболее широко распространенных видов электрохимической коррозии является ржавление обычной стали в водной среде и на воздухе. На поверхности металлических изделий всегда имеется пленка влаги, адсорбированной из воздуха. Она является электролитом, так как в ней растворены различные газы (CO_2, SO_2 и др.). Поверхность изделия химически неоднородна. Поэтому на ней возникают микрогальванические элементы: примеси играют роль катода, а железо — роль анода. Железо разрушается — оно ржавеет. Протекающие при этом процессы весьма сложные. Приведем суммарное уравнение реакции

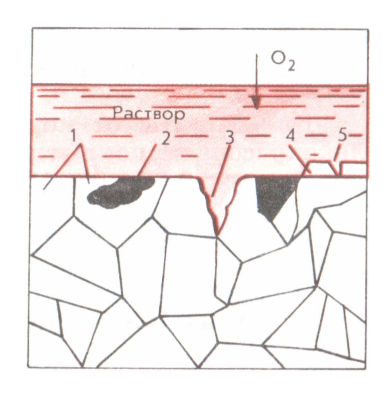


Рис. 33. Структура поверхности металла неоднородна. На микрофотографии поверхности металла видны отдельные кристаллы (*1*), включения примесей (*2*), трещины в металле (*3*), защитная пленка (*4*) и поры в ней (*5*).

$$4Fe + 3O_2 + 2nH_2O = 2Fe_2O_3 \cdot nH_2O$$

Ржавчина имеет неопределенный состав $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

В ржавлении железа участвует кислород и вода. При отсутствии кислорода железо в воде не корродирует. В то же время при отсутствии следов влаги оно не корродирует в масле, насыщенном кислородом. Ржавление железа ускоряется в присутствии солей. С этим фактом связано усиление ржавления автомобилей в зимнее время, когда для борьбы с гололедом применяют поваренную соль.

1. На поверхности железного предмета есть включения меди. Какие процессы обусловливают коррозию этого предмета в соляной кислоте?

2. Предложите способы подавления действия микрогальванических элементов на поверхности металла.

§ 42. Защита металла от коррозии

Какие вы знаете способы предохранения железных изделий от ржавления?

Вам известна сущность коррозии. Какими способами можно защитить поверхность металла, а значит, и само металлическое изделие от коррозии? Очевидно, нужно изолиро-

вать поверхность металла от соприкосновения с электролитом или затормозить деятельность микрогальванических элементов.

Для защиты от коррозии металлов широко используют лакокрасочные покрытия. Однако краски не вечны, изделия приходится перекрашивать. На это затрачивается ручной труд, расходуется много лакокрасочных материалов.

Из неметаллических покрытий для защиты стали и чугуна большое значение имеет эмаль. Эмаль — это силикатное стекло с добавками оксидов металла. Ее наносят на поверхность изделия в виде порошка и обжигают (при 500—1000 °С).

Эмалевое покрытие обладает стойкостью по отношению к щелочам и кислотам и длительно противостоит атмосферной коррозии. Но эмаль легко разрушается при ударе. Благодаря термостойкости, декоративному виду, легкости очистки эмаль широко используется для покрытия изделий домашнего хозяйства и санитарной техники.

С целью защиты металлов от коррозии (и для декоративных целей) издавна используют металлические покрытия. Железо оцинковывают, лудят (покрывают оловом), покрывают никелем, хромируют и т. д.

Защитить металл от коррозии можно с помощью металла и другим способом. Например, если соединить железное изделие или сооружение проводником с куском более активного металла (рис. 34, *а)*, например магния, то возникает гальванический элемент. При этом сооружение (железо) играет роль катода, а более активный металл выполняет роль анода. Анод разрушается, а катод не изменяется. Этот способ с успехом применяется, например, для защиты от коррозии в морской воде корпусов судов и корабельных винтов (рис. 34, *б)*, труб под землей и т. д. Такая защита называется *протекторной*.

Одним из способов борьбы с коррозией является использование *ингибиторов*. Это химические соединения, небольшие количества которых способны почти полностью предотвращать коррозию. За счет их адсорбции на поверхности металлического изделия подавляется работа микрогальванических элементов.

Одно из наиболее эффективных направлений борьбы с коррозией металлов — создание коррозионно-стойких сплавов. В больших количествах выплавляют так называемые *нержавеющие стали*. В их состав входят металлы (хром, никель), образующие устойчивые защитные оксидные пленки. Из хромоникелевой стали отлита знаменитая скульптура В. И. Мухиной «Рабочий и колхозница», которая стоит в Москве. (Эта скульптура хорошо знакома всем как эмблема киностудии «Мосфильм».)

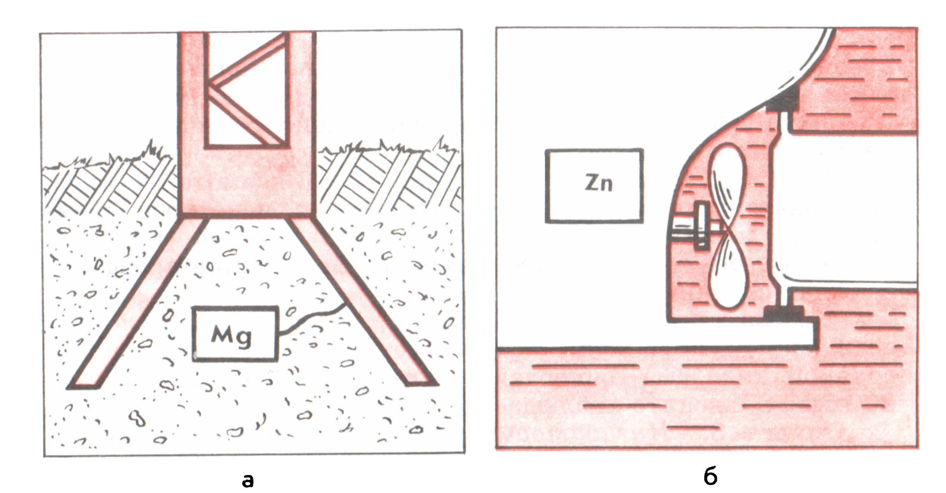


Рис. 34. Протекторная защита. Протектор играет роль анода, а защищаемое сооружение — катода. Тем самым достигается защита металлической конструкции в земле (*а*) и корпуса судна в морской воде (*б*).

С развитием техники и появлением новых отраслей промышленности возрастают и требования к металлическим материалам и способам их защиты от коррозии. В результате внедрения в производство нержавеющей стали, из которой изготовляют основные химические аппараты, химическая промышленность стала бурно развиваться.

Без новых металлических материалов было бы невозможным использование атомной энергии, освоение космического пространства.

Почему железо покрывают цинком (оцинкованное железо) и оловом (луженое железо)? Что будет происходить с изделием из железа в случае нарушения указанных покрытий, например, если нанесена царапина до самого железного изделия? При ответе учтите положение этих металлов в электрохимическом ряду напряжений. **?**

Лабораторное занятие № 11

Коррозия и защита металлов от коррозии

Опыт 1. *Действие микрогальванических элементов.* В две пробирки положите по грануле цинка примерно одинакового размера и прилейте разбавленную серную кислоту. Обратите внимание на скорость реакции. В одну из пробирок добавьте 1—2 капли раствора сульфата меди. Что наблюдаете? Дайте объяснение.

К грануле цинка в другой пробирке коснитесь медной проволокой. Как это влияет на скорость реакции? На каком металле выделяется газ? Объясните наблюдаемое. Покажите с помощью уравнений реакций происходящие химические процессы.

Опыт 2. *Протекторная защита.* В шамотовом тигле расплавьте гранулу цинка. В расплав на некоторое время опустите железную проволоку, кончик которой предварительно тщательно зачистите шкуркой. На кончике проволоки осаждается цинк.

Железную проволоку, а также железную проволоку с осажденным на ней цинком поместите в 10%-ный раствор соляной кислоты. Наблюдайте, что происходит спустя 10—20 мин. Объясните наблюдаемое.

Опыт 3. *Ингибиторы коррозии.* В две пробирки налейте 1,5—2 мл соляной кислоты и в одну из пробирок опустите 1/2 таблетки уротропина. Затем в каждую пробирку внесите тщательно очищенные железные проволоки. Сравните скорость реакции в присутствии и в отсутствие уротропина. Объясните наблюдаемое.

§ 43. Общие принципы получения металлов

На каком процессе — окисления или восстановления — основано получение металлов из их соединений? В обоснование ответа приведите уравнения реакций получения меди из оксида меди (II) взаимодействием с: а) водородом; б) оксидом углерода (II).

Металлы и металлические сплавы — важнейшие конструкционные материалы современной техники. В настоящее время в технике применяют несколько тысяч сплавов, в состав которых входят элементы в самых разнообразных сочетаниях.

Понятно, что применение того или иного металла или сплава определяется практической ценностью его механических, физических и химических свойств. Однако возможность широкого использования металла определяется также степенью доступности разработки сырья и значительными его запасами.

Металлы находятся в природе преимущественно в виде соединений. Только металлы с малой химической активностью (благородные металлы) встречаются в природе в свободном состоянии (платиновые металлы, золото, медь, серебро, ртуть).

Поскольку металлы в соединениях находятся в окисленном состоянии (имеют положительную степень окисления), то получение их в свободном состоянии сводится к процессу восстановления:

$$\overset{+n}{Me} \rightarrow \overset{0}{Me}$$

Этот процесс можно осуществить химическим или электрохимическим путем.

При химическом восстановлении в качестве восстановителя чаще всего применяют углерод или оксид углерода (II), а также водород, кремний, активные металлы. С помощью оксида углерода (II) получают железо (в доменном процессе), многие цветные металлы (олово, свинец, цинк и др.):

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$$
$$ZnO + CO = Zn + CO_2$$

Восстановление водородом используют, например, для получения вольфрама из оксида вольфрама (VI):

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

Применение в качестве восстановителя водорода обеспечивает наибольшую чистоту получаемого металла. Водород используют для получения очень чистого железа, меди, никеля и других металлов.

Способ получения металлов, в котором в качестве восстановителя применяют металлы, называют *металлотермическим.* В этом способе в качестве восстановителя используют активные металлы:

алюмотермия: $Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$
магниетермия: $TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$

Металлы наиболее часто получают восстановлением их оксидов, которые в свою очередь выделяют из соответствующей природной руды. Если исходной рудой являются сульфидные минералы, то последние подвергают окислительному обжигу, например:

$$ZnS + O_2 = ZnO + SO_2$$

Электрохимическое получение металлов осуществляется при электролизе расплавов соответствующих соединений. Таким путем получают наиболее активные металлы: щелочные, щелочноземельные металлы, алюминий, магний.

Электрохимическое восстановление применяют также для рафинирования (очистки) «сырых» металлов (меди, никеля, цинка и др.), полученных другими способами. При электролитическом *рафинировании* в качестве анода используют «черновой» (с примесями) металл, в качестве электролита — раствор соединений данного металла.

Способы получения металлов, осуществляемые при высоких температурах, называют *пирометаллургическими* (по-гречески pyr — огонь). Многие из этих способов известны с древних времен. На рубеже XIX—XX вв. начинают развиваться гидрометаллургические способы получения металлов. При этих способах компоненты руды переводят в водный раствор и далее выделяют металл электролитическим или химическим восстановлением. Так получают, например, медь. Медную руду, содержащую оксид меди (II) CuO, обрабатывают разбавленной серной кислотой:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Для восстановления меди полученный раствор сульфата меди подвергают электролизу либо действуют на раствор порошком железа.

?

1. Металл титан химически активен. При повышенной температуре взаимодействует с кислородом и даже с углеродом с образованием соответственно оксида титана TiO_2 и карбида титана TiC. Получают титан в промышленности из его хлорида $TiCl_4$ восстановлением магнием в атмосфере аргона. Почему титан не получают из оксида восстановлением углерода? Почему получают титан в атмосфере аргона?

2. Составьте уравнение реакции восстановления водородом (водородотермия): а) оксида железа (II); б) оксида никеля (II).

3. В гидрометаллургии используют цинковую пыль для получения кадмия из раствора сульфата кадмия. Составьте уравнение реакции.

§ 44. Производство чугуна

Составьте уравнения реакций: а) получения железа при взаимодействии оксида железа (III) с оксидом углерода (II); б) термического разложения карбоната кальция; в) восстановления оксида углерода (IV) углеродом.

Железо — второй (после алюминия) по распространенности на Земле металл. В основном железо встречается в виде оксидов, которые образуют мощные залежи железных руд. Промышленное значение имеют железные руды: красный железняк Fe_2O_3 и магнитный железняк Fe_3O_4. Железные руды находятся в Курской области, в Якутии, на Урале и др.

Железная руда содержит пустую породу — главным образом кислородные соединения кремния и алюминия.

Производство чугуна осуществляется в доменных печах (рис. 35). Получение чугуна сводится к восстановлению оксидов железа и переводу пустой породы в шлак.

Сверху в доменную печь загружают руду, кокс и известняк. Снизу подается воздух, обогащенный кислородом. В нижней части доменной печи горит кокс. Шихта постепенно опускается вниз, а навстречу движутся нагретые газы. Тем самым осуществляется теплообмен и противоток реагентов.

За счет сгорания кокса

$$C + O_2 = CO_2, \Delta H < 0$$

развивается высокая температура (1700 °C).

Проходя через раскаленный кокс, CO_2 восстанавливается до CO:

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO, \Delta H > 0$$

Образовавшийся оксид углерода (II) восстанавливает при высокой температуре (700 °C) оксиды железа, например:

$$Fe_2O_3\ (к) + 3CO\ (г) \rightleftarrows 2Fe\ (ж) + 3CO_2\ (г)$$

Железо частично взаимодействует с углеродом с образованием карбида железа Fe_3C. Углерод, а также карбид железа

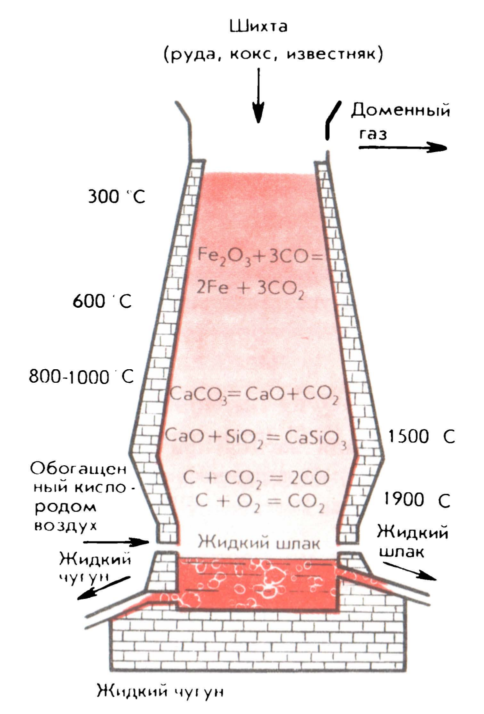


Рис. 35. В доменной печи осуществляются химические процессы превращения шихты (руда, кокс, известняк) в чугун и шлак. Высота доменной печи достигает 30 м и более; внутри печь выложена огнеупорным кирпичом, снаружи обшита стальными листами.

растворяются в жидком железе. Образуется жидкий чугун. Его выпускают из печи несколько раз в сутки. Чугун выливается огненным потоком при температуре около 1500 °С.

А как происходит отделение чугуна от пустой породы? Для перевода пустой породы в шлак применяют известняк $CaCO_3$. При высокой температуре карбонат кальция разлагается:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Образовавшийся основный оксид кальция взаимодействует с кислотными оксидами пустой породы, например:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$
$$CaO + Al_2O_3 = Ca(AlO_2)_2$$

Образуется жидкий шлак — смесь силикатов и алюминатов кальция. Шлак, как более легкий, всплывает над чугуном. Тем самым шлак предохраняет железо от окисления вдуваемым в печь кислородом. Жидкий шлак выпускается в нижней части печи. Доменный шлак в основном используют в строительстве.

В верхней части печи удаляется *доменный газ*. Он содержит CO. Поэтому его применяют в качестве топлива.

Как обеспечить высокую скорость доменного процесса, а тем самым и высокую производительность доменной печи?

Вы знаете, что скорость реакций возрастает с повышением температуры. Поэтому доменный процесс стремятся проводить при возможно более высокой температуре. Для интенсификации процессов сгорания кокса и поддержания высокой температуры в доменную печь вдувают воздух, обогащенный кислородом («кислородное дутье»). Воздух предварительно нагревают в воздухонагревателях за счет теплоты сгорания доменного газа.

Большинство реакций, протекающих в доменной печи, являются гетерогенными. Какие факторы (кроме температурного) способствуют ускорению и наиболее полному их протеканию? Очевидно, необходимо увеличить поверхность соприкосновения реагирующих веществ. Поэтому перед загрузкой в печь шихты ее компоненты дробят и отбирают куски определенных размеров.

Для увеличения производительности печи железную руду предварительно обогащают — повышают концентрацию оксидов железа, отделяя пустую породу. Все операции по подготовке шихты, ее загрузке, выпуску шлака и чугуна механизированы. Осуществление доменного процесса и поддержание оптимального режима осуществляется с помощью контрольно-измерительных приборов.

1. Восстановление оксидов железа в доменной печи происходит по стадии: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$. Составьте уравнения реакций.

2. По рисунку 35 опишите реакции, которые протекают при получении чугуна в доменной печи. Укажите, какие из них экзотермические, какие эндотермические.

3. В железной руде кроме соединений кремния и алюминия могут содержаться соединения фосфора, серы. Составьте уравнения реакций, позволяющих перевести в шлак оксиды этих элементов.

4. Почему «кислородное дутье» приводит к повышению производительности доменной печи?

5. Разберите устройство доменной печи. В какой части: а) задувается кислород в доменную печь; б) происходит ее загрузка; в) происходит ее разгрузка? В чем вы видите технологическую рациональность подобного устройства доменной печи?

§ 45. Производство стали

Почему для удаления оксидов пустой породы используют известняк? В обоснование ответа приведите уравнения реакций.

Сталь выплавляют из чугуна. Предназначенный для этих целей чугун называют *передельным*. Чугун содержит углерод, а также кремний, фосфор, серу. Сущность передела чугуна в

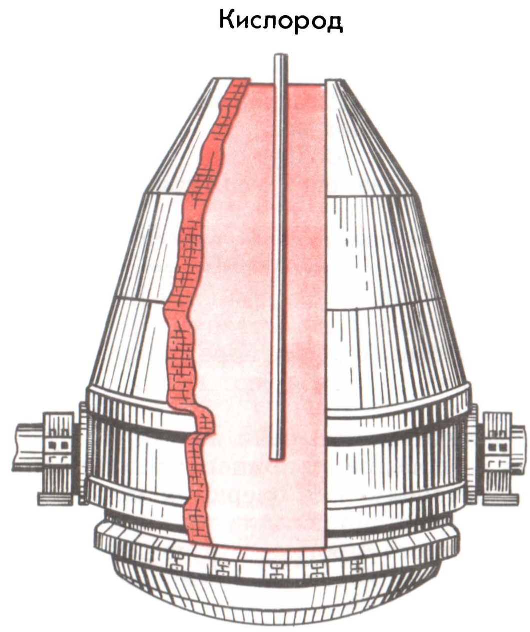


Рис. 36. Получение стали продувкой кислородом расплавленного чугуна осуществляется в сталеплавильных конверторах. Они имеют грушевидную форму, их емкость достигает 400 т. Для загрузки чугуном и металлоломом конвертор приводят в наклонное положение. Затем возвращают в вертикальное положение. По окончании кислородно-конверторного процесса конвертор приводят в наклонное положение и выливают из него вначале более легкий жидкий шлак, а затем жидкий металл.

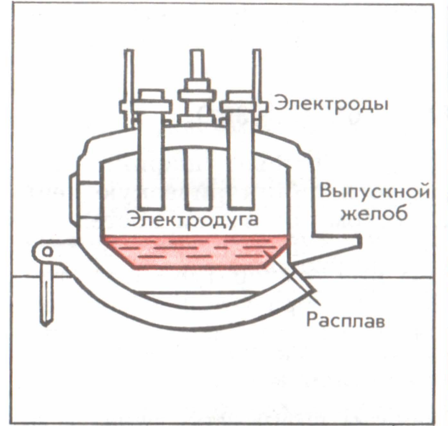
сталь сводится к удалению избыточного углерода и вредных примесей путем их окисления (выжигания). Использованием известняка достигается уменьшение содержания кремния, фосфора, серы.

Рассмотрим *кислородно-конверторный* способ передела чугуна в сталь (по-латински convertere означает «превращение»). По этому способу выжигание примесей осуществляется продуванием кислорода через жидкий чугун в конверторе (рис. 36). Это грушевидный сосуд (емкостью обычно 30—300 т), изготовленный из стальных листов и выложенный изнутри огнеупорным кирпичом. Конвертор загружают в наклонном положении. Для конвертирования чугуна конвертор возвращают в вертикальное положение.

В конвертор загружают жидкий чугун, добавляют металлический лом и известняк. При продувании кислорода в расплавленном чугуне происходит окисление вредных примесей — углерода, фосфора, кремния:

$$2C + O_2 = 2CO_2,\ \Delta H < 0;\ 4P + 5O_2 = 2P_2O_5,\ \Delta H < 0;$$
$$Si + O_2 = SiO_2,\ \Delta H < 0$$

За счет теплоты реакций поддерживается высокая температура, что способствует ускорению процесса передела чугуна в сталь.



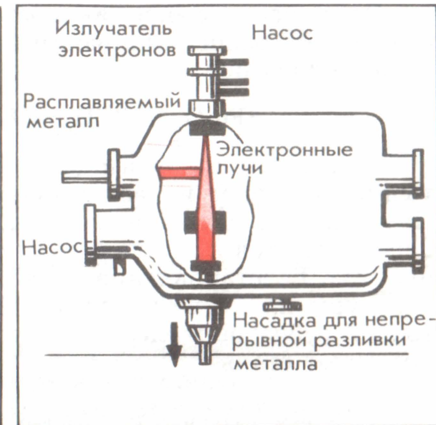


Рис. 37. В электродуговой печи производят легированную сталь из стального и чугунного металлолома. Для плавки металлов используется теплота электрической дуги, в которой развивается температура выше 3000 °С.

Рис. 38. В электронно-лучевой печи получают особо чистую сталь. Нагрев осуществляется за счет превращения кинетической энергии потока электронов в тепловую энергию при их ударе о нагреваемый металл.

При конвертировании чугуна углерод выгорает. Кислотные оксиды фосфора и кремния с оксидом кальция (образуется при разложении известняка) превращаются в фосфаты и силикаты кальция. Они отделяются от получаемой стали в виде жидкого шлака. В шлак переводится также сера в виде сульфида кальция.

После окончания процесса конвертирования конвертор наклоняют и выпускают шлак, а затем сталь.

Передел чугуна в сталь осуществляется также в электропечах (рис. 37, 38). В них можно достигнуть очень высокой температуры (2000 °С и выше). Это способствует более полному удалению фосфора и серы за счет связывания их в шлак. В электропечах выплавляют легированные стали (в том числе тугоплавкие стали) и ферросплавы. Ферросплавы — это сплавы железа с большим содержанием других металлов, например феррохром, феррованадий, ферросилиций, ферромарганец и др.

Металлургический процесс, включающий доменный процесс и передел чугуна в сталь, сложен. Поэтому стоит задача коренного изменения структуры сталеплавильного производства. В настоящее время все большее внимание уделяют методу непосредственного получения стали из руды, минуя доменный процесс. На большую перспективность этого метода указывал еще Д. И. Менделеев.

Один из способов так называемого прямого восстановления железа основан на взаимодействии оксидов железа с природным газом:

$$4Fe_2O_3 + 3CH_4 = 8Fe + 6H_2O + 3CO_2$$

Для этого из обогащенной руды готовят шарики (окатыши) и подают их во вращающуюся цилиндрическую печь. Печь имеет небольшой наклон, поэтому окатыши постепенно передвигаются к нижней ее части. Туда же поступает природный газ. Восстановление проводят при температуре ниже температуры плавления железа. Поэтому образуется в виде окатышей губчатое железо. Из губчатого железа в электропечах получают сталь.

?

1. В чем различие и сходство химизма производства чугуна и выплавки стали?

2. Зачем применяется кислородное дутье в доменном и конверторном процессах?

3. Нержавеющая сталь — сплав, содержащий хром. Как вы думаете, почему хром придает сплаву высокую коррозионную стойкость?

§ 46. Получение алюминия

Алюминий широко применяется в различных отраслях народного хозяйства. Поскольку алюминий химически очень активен, то для его получения в свободном состоянии необходим наиболее сильный восстановитель — электрический ток. В настоящее время алюминий получают электролизом из его оксида.

Оксид алюминия Al_2O_3 имеет высокую температуру плавления (около 2500 °C). Вести электролиз расплавленного оксида алюминия при такой температуре невозможно из-за отсутствия стойких материалов для изготовления электролизных ванн и электродов. Но оксид алюминия растворяется в расплавленном криолите Na_3AlF_6 (температура плавления около 1000 °C). Этот электролит — раствор оксида алюминия в расплавленном криолите — используют при элекролизе для получения алюминия.

Процесс ведут при температуре 1000 °C. На катоде выделяется алюминий, на аноде — кислород:

$$2Al_2O_3 = 2Al + 3O_2$$

Алюминий получают в жидком состоянии. Обладая большей плотностью, чем электролит, алюминий собирается на дне ванны.

В качестве катода служит угольная обкладка ванны для электролиза и сам расплавленный алюминий. В качестве анода применяют угольные электроды, которые опускают в расплав.

Образующийся на аноде кислород окисляет уголь. Поэтому у анода выделяются оксиды углерода. По мере сгорания анод наращивают.

Электрохимическое производство алюминия требует большой затраты энергии.

Заводы, производящие алюминий, обычно расположены вблизи крупных гидроэлектростанций (Братская, Красноярская и др.).

Оксид алюминия (глинозем) для производства алюминия получают из природных бокситов и нефелинов. Крупные месторождения боксита имеются в Ленинградской области, на Урале. Нефелином Na $[AlSiO_4]$ богаты Кольский полуостров, Красноярский край, Кемеровская область.

Основная масса производимого алюминия используется для получения легких сплавов. Сплавы алюминия значительно превосходят его по механической прочности и приближаются в этом отношении к сталям. Наиболее широкое применение находят сплавы *дуралюмины* («твердый алюминий»). Сплавы алюминия благодаря легкости, прочности и устойчивости по отношению к воздуху и воде широко применяют для производства самолетов, автомобилей, железнодорожных вагонов и др.

Так, самолет на 2/3 изготовлен из алюминиевых сплавов, а автомобильный мотор — на 1/4. Дуралюмины, легированные железом и никелем, используют в конструкциях сверхзвуковых лайнеров.

По числу областей применения в народном хозяйстве сплавы алюминия уступают лишь стали и чугуну.

?

1. Впервые алюминий был получен при взаимодействии калия с хлоридом алюминия. Составьте уравнение реакции и объясните ее возможность. Почему для промышленного получения алюминия этот метод не подходит?

2. Сколько нужно затратить энергии, чтобы разложить 1 т оксида алюминия на простые вещества (см. § 32)? За счет использования какой энергии осуществляется этот процесс в промышленности?

3. Назовите применяемые вами в быту изделия, которые изготовлены из алюминия и его сплавов. На каких свойствах сплавов основано это применение?

4. Назовите области применения сплавов алюминия в строительстве, сельском хозяйстве.

5. Почему не рекомендуют использовать алюминиевую посуду для приготовления и хранения пищи?


Неорганические соединения
Металлы
Неактивные
Активные
Неметаллы
Газообразные
Жидкие
Твердые
Оксиды
Осно́вные
Кислотные
Амфотерные
Гидроксиды
Осно́вные
Кислотные
Амфотерные
Сильные
Слабые
Сильные
Слабые
Бескислородные кислоты
Сильные
Слабые
Соли
Хорошо растворимые
Среднерастворимые
Практически нерастворимые

Упражнения на тему «Классификация неорганических соединений»

1. Приведите примеры веществ, отвечающих этой схеме классификации неорганических соединений (см. с. 116).

2. Оцените химическую активность цинка и меди по их положению в электрохимическом ряду напряжений. Каково их отношение к: а) соляной кислоте; б) азотной кислоте? Составьте уравнения возможных реакций.

3. Сравните кислотно-основные свойства: а) оксида кальция; б) оксида серы (VI). В обоснование ответа опишите их отношение к воде и составьте уравнения реакций. Какое соединение образуется при взаимодействии этих оксидов друг с другом?

4. В чем сущность реакции нейтрализации? Составьте ионные уравнения реакций: а) гидроксида натрия и серной кислоты; б) гидроксида кальция и соляной кислоты; в) гидроксида калия и фосфорной кислоты; г) любого основания и азотной кислоты.

5. Составьте ионные уравнения реакций получения гидроксида алюминия и его взаимодействия с: а) хлороводородной или азотной кислотой; б) щелочью.

6. Как вы думаете, почему в ряду $HClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4, H_4SiO_4 сила кислот уменьшается?

7. Составьте ионные уравнения образования: а) карбоната кальция; б) сульфата бария; в) сульфида меди; г) фосфата кальция. Растворы каких веществ нужно взять для получения осадков этих солей?

8. Приведите ионные уравнения образования гидроксидов: а) меди (II); б) алюминия; в) железа (II); г) железа (III). Растворы каких веществ нужно взять для проведения этих реакций?

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К органическим соединениям относят большинство химических соединений углерода. Эти соединения содержатся в живом организме, в нефти, каменном угле, древесине и других веществах растительного или животного происхождения. Органические соединения участвуют в жизненных процессах, являются строительным материалом живого организма, а также продуктами их жизнедеятельности или распада.

В настоящее время известно более 12 миллионов органических соединений. Ежегодно химики синтезируют в лабораториях и открывают в природе тысячи новых соединений.

Органическими соединениями являются природные вещества: углеводы, белки, жиры и масла, многие витамины и пр. К синтетическим органическим веществам относятся пластмассы, синтетические волокна, многие лекарственные препараты, лаки, красители, моющие средства и пр.

В этом разделе вам предстоит изучить основы органической химии — причины огромного многообразия органических соединений, их строение и свойства, а также их значение для человеческого общества.

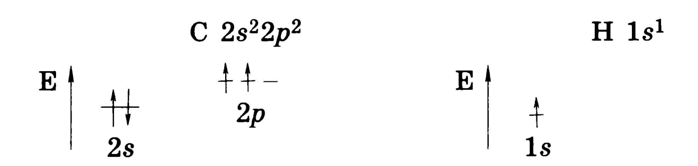
Название «органические вещества» и «органическая химия» ввел в науку шведский ученый Й. Берцелиус (1807 г.).

§ 47. Причины многообразия органических соединений

1. Повторите представления о сигма- и пи-связях (см. § 2). Нарисуйте способы перекрывания электронных облаков при образовании этих типов химической связи в молекуле N_2.

2. Вспомните строение алмаза, графита, карбина и попытайтесь объяснить причины огромного многообразия органических соединений.

В органической химии для характеристики способности атома к образованию химических связей используется понятие валентности. Валентность элементов определяется числом электронов, принимающих участие в образовании химических связей. Углерод, имеющий четыре валентных электрона, образует четыре связи, т. е. он четырехвалентен. Водород, имеющий один электрон, одновалентен.



Четырехвалентность углерода возникает за счет образования либо четырех сигма-связей, либо трех сигма- и одной пи-связи, или же двух сигма- и двух пи-связей:

$$\begin{array}{ccc} & |\,\sigma & \\ \sigma & & \sigma \\ - & C & - \\ & \sigma\,| & \end{array} \qquad \begin{array}{c} \sigma \\ > C \underset{\pi}{\overset{\sigma}{=}} \\ \sigma \end{array} \qquad \underset{\pi}{\overset{\sigma}{=}} C \underset{\pi}{\overset{\sigma}{=}}$$

Это одна из причин многообразия органических соединений углерода.

Другая причина обусловлена способностью атомов углерода объединяться в цепи разной длины и формы, например:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & H \\ & & | & & | & & | & & | \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | \\ & & H & & H & & H & & H \end{array} \qquad \begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & H \\ & & | & & | & & | \\ H & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | \\ & & H & & | & & H \\ & & & & | & & \\ & & H & - & C & - & H \\ & & & & | & & \\ & & & & H & & \end{array}$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \qquad \begin{array}{c} CH_3 - CH_2 - CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Обратите внимание, что эти два соединения имеют одинаковый состав C_4H_{10} и одинаковую относительную молекулярную массу. Но они отличаются строением, а следовательно, у них разные свойства.

Соединения, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но разное строение, называются изомерами.

Существование соединений-изомеров — еще одна из основных причин многообразия органических соединений. Число возможных изомеров быстро возрастает с числом входящих в молекулу органического соединения атомов углерода. Например, составу C_8H_{18} отвечает 18 изомеров, составу $C_{10}H_{22}$ — 75 изомеров. А состав $C_{30}H_{62}$ имеет 4111846763 изомеров!

1. Как вы думаете, зачем нужно изучать органические соединения?

2. Перечислите факторы, определяющие многообразие органических соединений.

3. Составьте структурную формулу простейшего углеводорода метана CH_4. Сколько химических связей в этой молекуле и к какому типу (δ, π) они относятся?

4. Состав C_5H_{12} имеют три соединения-изомера. Составьте структурные формулы этих соединений. Примите во внимание, что в этих соединениях каждый атом углерода имеет четыре сигма-связи, а каждый атом водорода — одну сигма-связь.

§ 48. Строение молекулы метана

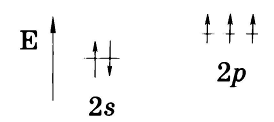
1. Приведите электронную конфигурацию атома углерода и схему распределения его валентных электронов по орбиталям.

2. Нарисуйте взаимное расположение 2*s*- и 2*p*-орбиталей в атоме углерода.

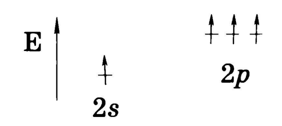
Научные основы теории строения органических соединений созданы трудами многих ученых. Особо следует отметить основополагающие работы А. М. Бутлерова и его учеников, немецких ученых А. Кекуле, английского ученого А. Купера.

Рассмотрим строение молекулы простейшего органического соединения — метана CH_4. Многочисленные исследования показали, что в молекуле CH_4 атом углерода как бы находится в центре тетраэдра, а атомы водорода — в его вершинах (рис. 39).

Как объяснить такое строение молекулы CH_4 и равноценность всех четырех атомов водорода молекулы? Ведь в атоме углерода электроны находятся на орбиталях разной энергии и формы — $2s^22p^2$ или $2s^12p^3$:



нормальное состояние



возбужденное состояние

Рис. 39. Тетраэдрическая модель строения молекулы метана.

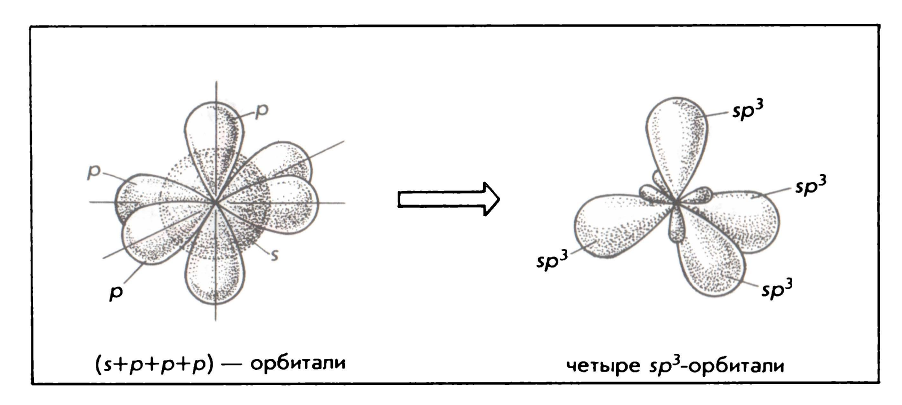


Рис. 40. Одна s- и три p-орбитали преобразуются в четыре sp^3-гибридные атомные орбитали.

Для объяснения тетраэдрического строения молекулы CH_4 и равноценности атомов водорода используется представление об участии в образовании сигма-связей С — Н электронов так называемых *гибридных орбиталей*.

На рисунке 40 показано, как изменяется пространственное расположение четырех исходных — одной s- и трех p-орбиталей при образовании четырех sp^3-гибридных орбиталей. В отличие от исходных гибридные орбитали имеют одинаковую форму и одинаковую энергию:

E ↑ — — — $2p$; — $2s$ — исходные орбитали

E ↑ — — — — sp^3 — sp^3-гибридные орбитали

В результате перекрывания sp^3-гибридных электронных облаков углерода с $1s$-электронными облаками четырех атомов водорода образуются четыре тетраэдрически направленные ковалентные сигма-связи (рис. 41). Все четыре химические связи С — Н в молекуле CH_4 равноценны. Угол между связями составляет 109,5°. Пространственную структуру молекулы метана можно выразить в виде шаростержневой модели (рис. 42) или в виде структурных формул:



пространственная формула плоскостная формула

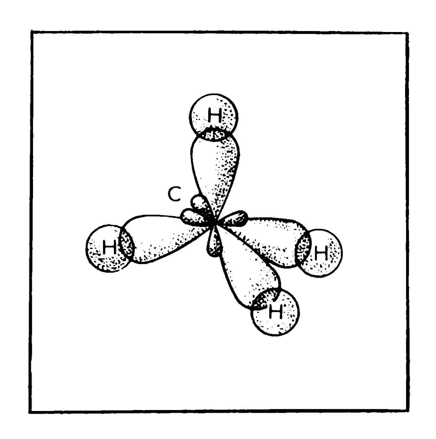


Рис. 41. Схема образования сигма-связей в молекуле метана.

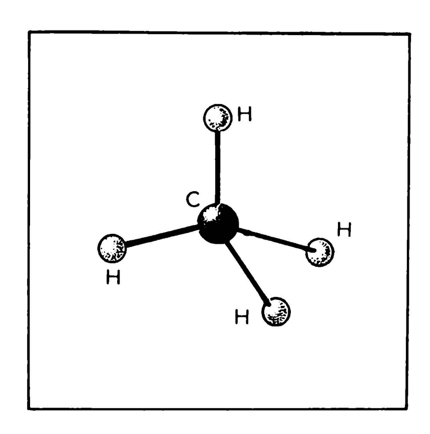


Рис. 42. Строение молекулы метана можно представить в виде шаростержневой модели.

В молекуле метана все четыре химические связи являются сигма-связями. По этому признаку метан относят к так называемым предельным (насыщенным) углеводородам.

?

1. Используя представление о *sp*³-гибридизации валентных орбиталей углерода, объясните пространственную конфигурацию молекулы CCl_4.

2. Используя представление о *sp*³-гибридизации валентных орбиталей атома азота, объясните, почему молекула аммиака имеет форму треугольной пирамиды (см. рис. 2). Не забудьте, что в молекуле аммиака имеются три связи N — H, а на атоме азота сосредоточена несвязывающая электронная пара.

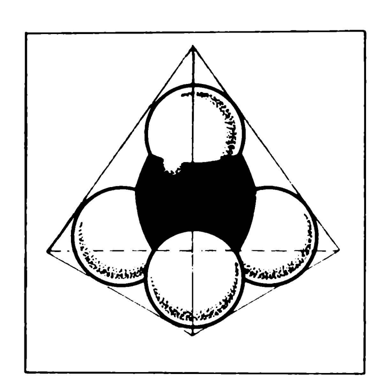


Рис. 43. Модель молекулы метана легко вылепить из пластилина.

3. Объясните уголковое строение молекулы воды, используя представление о *sp*³-гибридизации валентных орбиталей атома кислорода.

4. Вылепите модель молекулы метана из пластилина (см. рис. 43). Примите во внимание, что диаметр атома углерода в 1,5 раза больше диаметра атома водорода.

5. Сравните пространственные конфигурации молекулы метана и молекулы аммиака. Как объяснить различие моделей этих молекул?

§ 49. Предельные углеводороды — алканы

Составьте формулы углеводородов состава C_nH_{2n+2} при значениях $n = 1, 2, 3, 4, 5$.

Углеводородами являются вещества, состоящие только из двух элементов — углерода и водорода.

Рассмотрим углеводороды состава C_nH_{2n+2}, которые называются предельными *углеводородами* или *алканами*[1]. В алканах каждый атом углерода связан четырьмя сигма-связями с атомами водорода или с другими атомами углерода. Ряд простейших алканов приведен в таблице 6.

Таблица 6. **Первые члены гомологического ряда углеводородов состава C_nH_{2n+2}**

Формула	Сокращенная структурная формула	Название	Температура кипения, °С
CH_4	CH_4	Метан	–161
C_2H_6	CH_3CH_3	Этан	–89
C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	Пропан	–44
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Бутан	–0,5
C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	Пентан	36
C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Гексан	68
C_7H_{16}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Гептан	98
C_8H_{18}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Октан	125
C_9H_{20}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Нонан	151
$C_{10}H_{22}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Декан	174

Обратите внимание на то, что состав каждого последующего соединения этого ряда отличается от предыдущего на одну группу CH_2. Вещества, сходные по строению и отличающиеся друг от друга по составу на одну или несколько групп CH_2, называются *гомологами* (*гомолог* означает «сходный»).

Соединения гомологического ряда проявляют общность химических свойств.

Химические связи — С — С — и С — Н в молекулах алканов осуществляются за счет электронов sp^3-гибридных орбиталей атомов углерода. На рисунке 44 показано образование молекулы этана C_2H_6 за счет перекрывания sp^3-гибридных электронных облаков двух атомов углерода.

Цепь атомов углерода в алканах имеет зигзагообразную форму. Это является следствием направленности ковалентных

---

[1] В слове *алкан алк- (мет-, эт-, проп-)* указывает число атомов углерода в молекуле, *-ан* означает, что атом углерода насыщен — образует четыре сигма-связи.

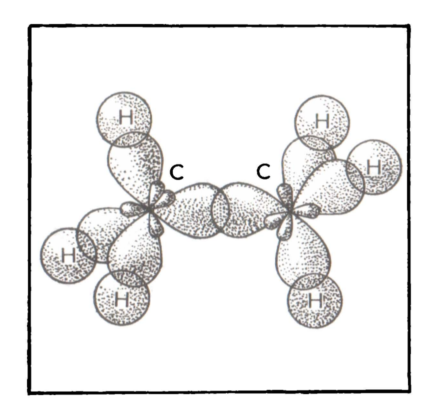


Рис. 44. Схема образования химических связей в молекуле этана.

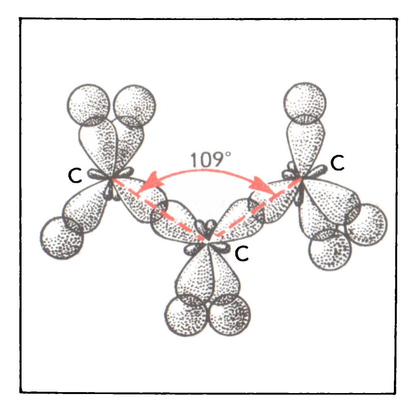


Рис. 45. Схема образования химических связей в молекуле пропана.

связей при образовании связей электронов sp^3-гибридных орбиталей. Проиллюстрируем это утверждение на примере строения молекулы пропана C_3H_8 (рис. 45). Как видно из рисунка, валентный угол между связями C — C — C равен 109° 28′. Пространственная направленность сигма-связей определяет пространственное строение молекул углеводородов. Вследствие вращения атомов вокруг химических связей молекула углеводорода может принимать разные пространственные формы.

?



Рис. 46. С увеличением молекулярной массы алканов их температура кипения возрастает.

1. Как вы думаете, почему с увеличением молекулярной массы температура кипения алканов возрастает (см. табл. 6 и рис. 46)?

2. Составьте плоскостные структурные формулы: а) этана; б) пропана; в) бутана; д) пентана.

3. Алканы с замкнутой цепочкой атомов углерода называются *циклоалканами*. Каков состав молекул следующих циклоалканов:

CH_2
H_2C CH_2
H_2C CH_2
CH_2

циклогексан

CH_2
H_2C — CH_2

циклопропан

§ 50. Номенклатура алканов

1. Приведите формулы и названия пяти первых представителей гомологического ряда алканов. **2.** Составьте структурную формулу молекулы CH_4 и радикала (осколка молекулы) CH_3. **3.** Ознакомьтесь с таблицей 7. Как соотносятся названия молекулы CH_4 и радикала CH_3?

Таблица 7. **Алканы и алкильные радикалы**

Алкан	Алкил-радикал	Алкан	Алкил-радикал
Метан	CH_4	Гексан	C_6H_{14}
Метил	CH_3—	Гексил	C_6H_{13}—
Этан	C_2H_6	Гептан	C_7H_{16}
Этил	C_2H_5—	Гептил	C_7H_{15}—
Пропан	C_3H_8	Октан	C_8H_{18}
Пропил	C_3H_7—	Октил	C_8H_{17}—
Бутан	C_4H_{10}	Нонан	C_9H_{20}
Бутил	C_4H_9—	Нонил	C_9H_{19}—
Пентан	C_5H_{12}	Декан	$C_{10}H_{22}$
Пентил	C_5H_{11}—	Децил	$C_{10}H_{21}$—

Как видно из таблицы 7, первые четыре представителя гомологического ряда алканов имеют эмпирические названия: CH_4 — метан, C_2H_6 — этан, C_3H_8 — пропан, C_4H_{10} — бутан. Названия последующих алканов образуются из греческих и латинских числительных с добавлением суффикса *-ан:* C_5H_{12} — пентан, C_6H_{14} — гексан, C_7H_{16} — гептан, C_8H_{18} — октан, C_9H_{20} — нонан, $C_{10}H_{22}$ — декан, $C_{11}H_{24}$ — ундекан, $C_{12}H_{26}$ — додекан и т. д.

Для составления названий изомеров с разветвленной цепью используют названия алкил-радикалов. Обратимся к таблице 7. Название радикала образуется из названия алкана заменой суффикса *-ан* на *-ил*: метан (CH_4) — метил (CH_3 —), этан (C_2H_6) — этил (CH_3 — CH_2—), пропан (C_3H_8) — пропил (CH_3 — CH_2 — CH_2—), бутан (C_4H_{10}) — бутил (CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_2 —), пентан (C_5H_{12}) — пентил[1] (CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 —) и т. д.

Название изомера строят из названия самой длинной цепи атомов углерода и названия радикала. Атомы углерода в цепи нумеруются начиная с того конца цепи, к которому ближе радикал-заместитель. В названии вещества цифрой показывают место радикала в цепи и приводят его название, а затем называют углеводород, которому отвечает главная цепь.

[1] Другое название пентил-радикала — *амил*.

Как составляют названия изомеров, можно судить по следующим примерам.

Изомеры состава C_4H_{10}:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

бутан

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ 1 & & 2\,| & & 3 \\ CH_3 & - & CH_2 & - & CH_3 \end{array}$$

2-метилпропан

Изомеры состава C_5H_{12} :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

пентан

$$\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & & & \\ 1 & & 2\,| & & 3 & & 4 \\ CH_3 & - & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \end{array}$$

2-метилбутан

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ 1 & & 2\,| & & 3 \\ CH_3 & - & C & - & CH_3 \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

2,2-диметилпропан

Явление изомерии объяснил А. М. Бутлеров. Он предсказал существование изобутана и синтезировал его (1866 г.).

?

1. Дайте названия следующим алканам:

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} & & & & & & & & H & & & & & & \\ & & & & & & & & | & & & & & & \\ & & & & & & H & - & C & - & H & & & & \\ & & & & & & & & | & & & & & & \\ & & H & & H & & H & & | & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & & & | & & H & & \\ & & & & & & & & & & | & & & & \\ & & & & & & & & H & - & C & - & H & & \\ & & & & & & & & & & | & & & & \\ & & & & & & & & & & H & & & & \end{array}$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & - & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \\ & & | & & & & \\ & & CH_3 & & & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccccccc} CH_3 & - & CH_2 & - & CH & - & CH_2 & - & CH & - & CH_3 \\ & & & & | & & & & | & & \\ & & & & C_2H_5 & & & & CH_3 & & \end{array}$$

2. Составьте структурные формулы следующих алканов: а) 2,2-диметилгексан; б) 2-метил, 3-этилпентан; в) пентан и изопентан.

3. Углеводород 2,2,4-триметилпентан называют еще изооктаном. Составьте структурную формулу этого соединения. Почему его называют изооктаном?

§ 51. Химические свойства алканов

1. Составьте уравнения реакций образования оксида углерода (IV) при горении: а) углерода; б) метана. 2. Как добиться, чтобы пламя лабораторной горелки было несветящимся (газ сгорал полностью)? 3. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при пользовании газовой горелкой?

Алканы называют еще парафинами[1]. Такое название они получили из-за химической устойчивости. Так, при обычной температуре они устойчивы на воздухе по отношению к кислотам и щелочам.

Для алканов возможны реакции *замещения*. Так, при взаимодействии метана с хлором на свету происходят реакции:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

хлорметан

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

дихлорметан

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

трихлорметан

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

тетрахлорметан (тетрахлорид углерода)

Эти реакции протекают либо на свету, либо в темноте при сильном нагревании, либо в присутствии катализатора.

При поджигании алканы горят на воздухе, т. е. окисляются кислородом. При полном сгорании алканов образуется углекислый газ и пары воды:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O, \Delta H = -802 \text{ кДж}$$

При этом выделяется большое количество теплоты.

При недостатке воздуха образуется оксид углерода (II) или углерод:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2H_2O$$

Раскаленные частицы углерода вызывают свечение углеводородного пламени. На неполном сгорании метана основан один из способов получения сажи.

При сильном нагревании (выше 1000 °C) без доступа воздуха алканы разлагаются на простые вещества, например:

$$C_2H_6 \rightarrow 2C + 3H_2$$

Как и другие горючие газы, метан и его аналоги с воздухом образуют гремучую смесь. Поэтому все работы с метаном и другими горючими газовыми смесями требуют особой осторожности!

[1] Слово *парафины* происходит от латинских слов, означающих отсутствие сродства (неактивный).

Парафины являются важным источником энергии. Газообразные алканы входят в состав природного газа. Состав его неодинаков, но в основном содержит метан CH_4 (60—99%), этан C_2H_6, пропан C_3H_8 и бутан C_4H_{10}. Природный газ широко используют как топливо в промышленности и быту. От мест добычи к местам его потребления природный газ доставляется по газопроводам на сотни и тысячи километров. Возможность подобной транспортировки — одно из достоинств газообразного топлива. Пропан транспортируют и хранят в жидком виде в переносных баллонах. Бутан применяют в газовых зажигалках и баллонах.

В природе метан постоянно образуется при разложении органических веществ без доступа воздуха, например на дне болот. Недаром его называют *болотным газом*. Метан образуется также в каменноугольных пластах, откуда попадает в угольные шахты. Поэтому его называют еще *рудничным газом*. Присутствие этого газа очень опасно. Взрывы рудничного газа приводят при отсутствии мер предосторожности к авариям на шахтах. При работе в шахтах соблюдаются строгие правила техники безопасности.

?

1. Сколько литров воздуха требуется для полного сжигания 22,4 л метана (при н.у.) в лабораторной горелке? Какое количество теплоты выделится при этом?

2. Составьте уравнения реакций: а) неполного сгорания CH_4 с образованием CO; б) полного сгорания пропана; в) термического разложения метана с образованием сажи.

3. Объясните следующий опыт. В стеклянном цилиндре сожгли метан. На стенках сосуда появилась влага. Известковая вода $Ca(OH)_2$ при приливании в цилиндр помутнела. В обоснование ответа приведите уравнения реакций.

4. Составьте уравнение получения при хлорировании этана: а) хлорэтана $CH_3—CH_2Cl$; б) 1,1-дихлорэтана.

5. Приведите названия следующих хлорпроизводных: а) $CH_2Cl — CH_2 — CH_3$; б) $CH_3 — CCl_2 — CH_3$; в) $CH_3 — CHCl — CH_3$. Составьте их структурные формулы.

6. Обоснуйте строение молекулы тетрахлорида углерода и вылепите из пластилина модель этой молекулы.

§ 52. Алкены

1. Почему алканы называют предельными (насыщенными) углеводородами? Чем определяется это название? **2.** Нарисуйте схему перекрывания электронных облаков при образовании сигма- и пи-связей в молекуле N_2 (см. § 2).

Алкены относятся к так называемым *непредельным углеводородам*. В молекулах этих соединений присутствует одна *двойная углерод-углеродная связь*. Некоторые представители алкенов приведены в таблице 8.

По приведенным в таблице 8 формулам нетрудно определить, что состав алкенов отвечает формуле C_nO_{2n}.

Простейший представитель алкенов — этен C_2H_4. Его структурная формула:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H - & C & = & C & - H \end{array} \quad \text{или} \quad \begin{array}{c} H \\ H \end{array} \begin{array}{c} \overset{\sigma}{\searrow} \\ \underset{\sigma}{\nearrow} \end{array} C \overset{\sigma}{\underset{\pi}{=}} C \begin{array}{c} \overset{\sigma}{\nearrow} \\ \underset{\sigma}{\searrow} \end{array} \begin{array}{c} H \\ H \end{array}$$

Таблица 8. **Первые члены гомологического ряда углеводородов состава C_nH_{2n}**

Формула	Структурная формула	Название	Температура кипения, °C
C_2H_4	$CH_2 = CH_2$	Этен (этилен)	−103,8
C_3H_6	$CH_2 = CH — CH_3$	Пропен (пропилен)	−47,7
C_4H_8	$CH_2 = CH — CH_2 — CH_3$	1-бутен (1-бутилен)	−6,3
	$CH_3 — CH = CH — CH_3$	2-бутен (2-бутилен)	3,5
	$CH_2 = C — CH_3$ $\quad\quad |$ $\quad\;\; CH_3$	2-метилпропен	−6,9
C_5H_{10}	$CH_2 = CH — CH_2 — CH_2 — CH_3$	1-пентен (пропилэтилен)	30,1
	$CH_3 — CH = CH — CH_2 — CH_3$	2-пентен	36,4
	$CH_3 = CH — CH — CH_3$ $\quad\quad\quad\quad |$ $\quad\quad\quad\; CH_3$	3-метил-1-бутен	20,1
	$CH_3 — C = CH_2 — CH_3$ $\quad\quad |$ $\quad\;\; CH_3$	2-метил-2-бутен	38,6
	$CH_2 = C — CH_2 — CH_3$ $\quad\quad |$ $\quad\;\; CH_3$	2-метил-1-бутен	31,2
C_6H_{12}	$CH_2 = CH — (CH_2)_3 — CH_3$	1-гексен	63,5
$C_{10}H_{20}$	$CH_2 = CH — (CH_2)_7 — CH_3$	1-децен	170,6

Каждый атом углерода имеет три сигма-связи. Двойная связь между атомами углерода состоит из одной сигма- и одной пи-связей.

На образование трех сигма-связей атом углерода предоставляет электроны трех sp^2-гибридных орбиталей. Эти орби-

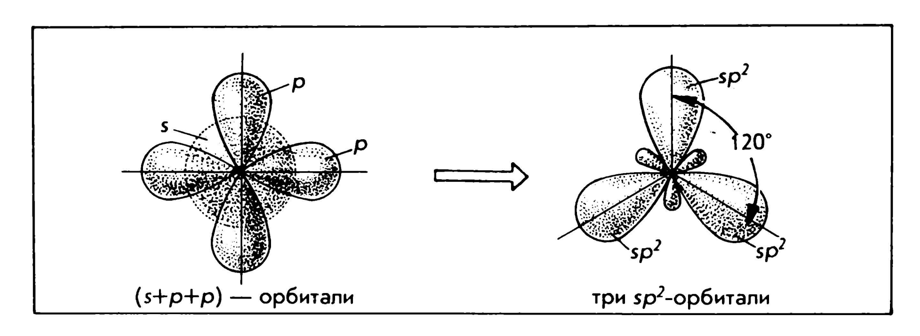


Рис. 47. Одна *s*- и две *p*-орбитали преобразуются в три sp^2-гибридные атомные орбитали.

тали образуются при комбинации одной 2*s*- и двух 2*p*-орбиталей атома углерода (рис. 47).

Электроны двух sp^2- гибридных орбиталей атома углерода участвуют в образовании двух сигма-связей С—Н. Электрон третьей sp^2-гибридной орбитали углерода участвует в образовании сигма-связи С — С. Схема образования сигма-связей в молекуле этена приведена на рисунке 48.

Электрон негибридизированной 2*p*-орбитали атома углерода участвует в образовании пи-связи С — С. Как показано на рисунке 49, при образовании пи-связи в молекуле C_2H_4 2*p*-орбитали двух атомов углерода перекрываются по обе стороны от линии сигма-связи С — С.

Рассмотрим номенклатуру алкенов[1]. Обратите внимание на таблицу 8, в которой приведены их названия. Название алкенов строится путем изменения окончания *-ан* названия предельного углеводорода, содержащего то же число атомов углерода, на окончание *-ен* или *-илен*. Так, если алкан $CH_3 — CH_3$ называется этан, то алкен $CH_2 = CH_2$ имеет название этен или этилен.

У алкенов, кроме структурной изомерии, проявляется изомерия в положении двойной связи в молекуле (табл. 8). Так, по положению двойной связи у первого атома С алкен

$$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH_2} - \overset{4}{CH_3}$$

называется 1-бутен. По положению двойной связи у второго атома С алкен

$$\overset{1}{CH_3} - \overset{2}{CH} = \overset{3}{CH} - \overset{4}{CH_3}$$

называется 2-бутен.

[1] Алкены еще называют *этенами, олефинами, этиленовыми углеводородами.*

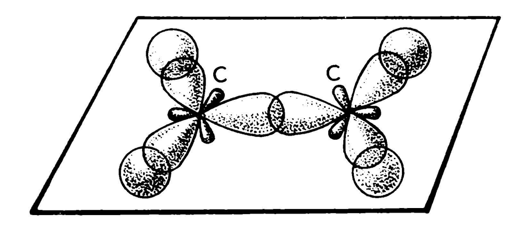


Рис. 48. Схема образования сигма-связей в молекуле этена.

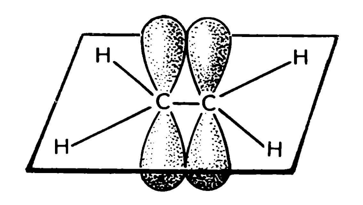


Рис. 49. пи-Связи в молекуле этена образуются за счет перекрывания боковыми сторонами *p*-орбиталей.

Алкены содержатся в некоторых нефтях (например, канадских).

?

1. Почему алкены относят к непредельным углеводородам?

2. Вспомните правила составления названий алкенов. Обоснуйте строение молекул и название алкенов: а) 2-метилпропен; б) 2-бутен; в) 2-метил-1-бутен.

3. При одинаковом числе атомов углерода в молекулах у алкенов число изомеров значительно больше, чем у алканов. Например, алканы с девятью атомами углерода в молекуле существуют в виде 35 изомеров, а при том же числе атомов углерода алкены существуют в виде 154 изомеров. Чем обусловлено различие в числе изомеров при одинаковом числе атомов углерода в молекулах алканов и алкенов?

4. Составьте уравнения полного сгорания: а) этилена; б) пропилена; в) децена.

5. Запишите формулы любых четырех изомеров алкена с шестью атомами углерода. Дайте названия этим изомерам.

§ 53. Алкины

1. В чем отличие непредельных и предельных углеводородов: а) по строению; б) по химическим свойствам? 2. Приведите схемы образования: а) сигма-связи; б) пи-связи. 3. Попробуйте объяснить образование химических связей в молекуле ацетилена C_2H_2; $HC \equiv CH$. Для этого воспользуйтесь рисунками 50, 51 и 52.

В молекулах *алкинов* имеется *тройная связь* углерод-углерод. Их состав отвечает формуле C_nH_{2n-2}. Простейшие представители алкинов приведены в таблице 9.

Т а б л и ц а 9. **Первые члены гомологического ряда углеводородов состава C_nH_{2n-2}**

Формула	Структурная формула	Название	Температура кипения, °C
C_2H_2	$HC \equiv CH$	этин (ацетилен)	−84
C_3H_4	$CH_3 - C \equiv C - H$	пропин	−23
C_4H_6	$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$	1-бутин	8
	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	2-бутин	27
C_5H_8	$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	1-пентин	40
	$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$	2-пентин	56
	$HC \equiv C - \underset{\overset{\mid}{CH_3}}{CH} - CH_3$	3-метил-1-бутин	28

Рассмотрим строение молекулы этина (ацетилена) C_2H_4. Его структурная формула:

$$H - C \equiv C - H$$

Для объяснения строения ацетилена используется представление об участии в образовании сигма-связей электронов *sp*-гибридных орбиталей атома углерода. На рисунке 50 показано, как сочетание одной *s*- и одной *p*-орбиталей дает две *sp*-гибридные орбитали. Образуемые электронами этих орбиталей сигма-связи располагаются под углом 180° (рис. 51). За счет электронов *sp*-гибридных орбиталей атом углерода образует две сигма-связи: С — С и С — Н (рис. 51). Другие две связи С — С в молекуле C_2H_2 являются пи-связями. Каждая из них образуется за счет перекрывания электронных облаков по обе стороны от расположения сигма-связей (рис. 52).

Названия углеводородов ряда этина составляют путем замены окончания *-ан* в названии алканов на *-ин*, например: этан — этин, пропан — пропин.

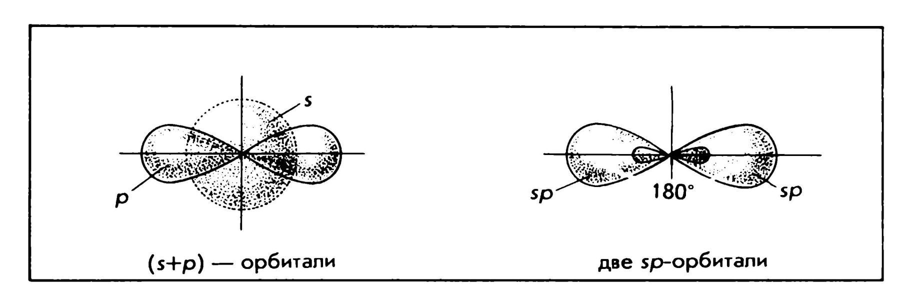


Рис. 50. Одну *s*- и одну *p*-орбиталь можно преобразовать в две *sp*-гибридные атомные орбитали.

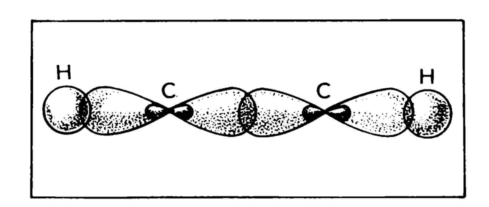


Рис. 51. Схема образования сигма-связей в молекуле этина.

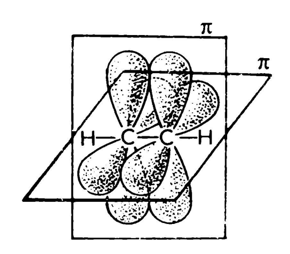


Рис. 52. Схема образования пи-связей в молекуле этина.

Из этиновых (ацетиленовых) углеводородов наибольшее значение имеет этин (ацетилен). Его получают действием воды на карбид кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Карбид кальция состоит из ионов Ca^{2+} и C_2^{2-}. Ионы C_2^{2-} взаимодействуют с водой:

$$[C \equiv C]^{2-} + 2HOH = H - C \equiv C - H + 2OH^-$$

Химические свойства алкинов, как и алкенов, прежде всего определяются наличием в их молекулах кратной связи.

?

1. Составьте уравнение горения ацетилена. Как вы думаете, почему, в отличие от метана, ацетилен горит на воздухе коптящим пламенем? Как можно обеспечить полное сгорание ацетилена и использовать выделяющуюся при этом теплоту (автогенная или газовая сварка)? Отметим, что ацетилено-кислородное пламя имеет температуру 3200 °С. Для каких целей используется газовая сварка?

2. Вычислите, сколько литров кислорода необходимо для полного сгорания 22,4 л ацетилена при стандартных условиях (1 атм, 25 °С).

3. Чем объяснить, что смесь ацетилена с воздухом взрывоопасна?

4. Карбид кальция получают в электропечах реакцией угля (антрацита, кокса) с оксидом кальция при высокой температуре (2000 °С). Составьте уравнение этой реакции.

§ 54. Химические свойства непредельных углеводородов

1. Приведите структурные формулы радикалов, образующихся при разрыве пи-связи в молекулах: а) этилена; б) пропилена. 2. Каковы формулы: а) 1,2-дибромэтена; б) 1,2-дибромэтана; в) 1,1,2,2-тетрабромэтана?

Химические свойства алкенов и алкинов прежде всего определяются наличием в их молекулах кратной связи. Раз-

рыв пи-связи приводит к способности алкена и алкина присоединять два атома или два радикала.

Химические свойства алкенов и алкинов рассмотрим на примере реакций, в которые вступают этен и этин.

1. За счет разрыва пи-связи молекулы этена и этина и их гомологов присоединяют водород:

$$\underset{\text{ацетилен}}{HC \equiv CH} + H_2 \rightarrow \underset{\text{этилен}}{H_2C = CH_2}$$

$$\underset{\text{этилен}}{H_2C = CH_2} + H_2 \rightarrow \underset{\text{этан}}{H_3C - CH_3}$$

Реакции осуществляются с участием катализатора (палладий) при нагревании.

2. Алкены и алкины присоединяют молекулы галогенов:

$$\underset{\text{этин}}{HC \equiv CH} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,2-дибромэтен}}{CHBr = CHBr}$$

$$CHBr = CHBr + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,1,2,2-тетрабромэтан}}{CHBr_2 - CHBr_2}$$

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,2-дибромэтан}}{CH_2Br - CH_2Br}$$

Вследствие этих реакций ацетилен и этилен обесцвечивают бромную воду (бурая окраска исчезает). Эти реакции используются для обнаружения непредельных углеводородов.

3. Одним из наиболее важных для техники превращений непредельных углеводородов является реакция *полимеризации*. В результате образуются вещества с большой молекулярной массой — полимеры. Полимеризация возможна вследствие разрыва пи-связи в молекулах и их соединения друг с другом в более или менее длинную цепь. Так, из молекул этилена образуется полиэтилен:

$$\ldots + CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 \xrightarrow{\text{катализатор}}$$
$$\rightarrow - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \ldots$$

или суммарно:

$$\underset{\text{этилен}}{nCH_2 = CH_2} \xrightarrow{\text{катализатор}} \underset{\text{полиэтилен}}{(- CH_2 - CH_2 -)n}$$

В результате полимеризации этилена образуется полиэтилен с длиной цепи, содержащей десятки тысяч атомов углерода.

Как вы знаете, полиэтилен применяется для изготовления упаковочных пленок, изоляционных материалов для электропроводов, литых изделий, применяемых в быту и технике (небьющаяся посуда, трубопроводы, шланги).

Полимеризацией пропена (пропилена) получают полипропен (полипропилен):

$$nCH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \xrightarrow{\text{катализатор}} \left(- CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \right)_n$$

пропен полипропен

Полимеризация протекает с участием катализатора. Из пропилена изготовляют шестерни, химически стойкие волокна для канатов, рыболовных сетей и пр.

4. Как и любые углеводороды, этены и этины горят на воздухе:

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O, \ \Delta H < 0$$

Как и предельные углеводороды, этены и этины с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Это свидетельствует о цепном механизме их горения.

?

1. Какой химический смысл отражается в названиях «предельные» и «непредельные углеводороды»?

2. Относительная молекулярная масса полиэтиленов составляет 10000—40000. Какому числу полимеризованных молекул этена отвечают эти значения молекулярной массы?

3. Почему алкены и алкины, в отличие от алканов, обесцвечивают бромную воду (раствор брома в воде)? В обоснование ответа приведите уравнение реакции, приводящей к обесцвечиванию бромной воды.

§ 55. Алкадиены. Каучуки

К непредельным углеводородам относят также *алкадиены* — соединения с двумя двойными связями.

Диеновые углеводороды называются так же, как и этиленовые углеводороды, только вместо окончания *-ен* ставится окончание *-диен* (поскольку двойных связей две). Их состав выражает формула C_nH_{2n-2}. Наиболее важными представителями алкадиенов являются бутадиен (диен) C_4H_6 и изопрен C_5H_8:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

1,3-бутадиен (дивинил)[1]

$$CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH = CH_2$$

2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)

---

[1] Винил — одновалентный радикал $CH_2 = CH_2$ —.

Как видно из структурных формул, в молекулах алкадиенов двойные связи разделены одинарной связью. В обычных условиях 1,3-бутадиен — газ, а 2-метил-1,3-бутадиен — жидкость.

1,3-Бутадиен получают дегидрированием бутана с участием катализатора (Cr_2O_3, Al_2O_3) при нагревании:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} \underset{\text{1,3-бутадиен}}{CH_2 = CH - CH = CH_2}$$

Изопрен (2-метил-1,3-бутадиен) получают дегидрированием[1] изопентана (2-метил-бутана):

$$\underset{\text{изопентан}}{CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3} \qquad \underset{\text{изопрен}}{CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} - CH = CH_2}$$

Для алкадиенов, как и для других непредельных углеводородов, характерны реакции присоединения и полимеризации. При этом происходит разрыв двух двойных связей по концам молекул и образование новой двойной связи в середине молекулы продукта реакции:

$$\underset{\text{1,3-бутадиен}}{\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} = \overset{4}{CH_2}} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,4-дибром-2-бутен}}{\overset{1}{CH_2Br} - \overset{2}{CH} = \overset{3}{CH} - \overset{4}{CH_2Br}}$$

Дивинил и изопрен используют для получения *каучуков*. Каучуки представляют собой эластичные вещества, из которых получают резину. Природный (натуральный) каучук представляет собой полимер изопрена:

$$\underset{\text{изопрен}}{nCH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} - CH_3 = CH_2} \qquad \underset{\text{натуральный каучук (полиизопрен)}}{(- CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} = CH - CH_2 -)_n}$$

Натуральный каучук содержится в млечном соке некоторых растений (например, в млечном соке бразильского дерева гевеи).

Отсутствие во многих странах природного каучука вызвало необходимость разработки искусственного получения этого ценнейшего продукта. По способу С. В. Лебедева синтетический каучук производится из бутадиена по схеме:

---

[1] Приставка *де-* означает устранение чего-либо: дегидрирование — отщепление водорода, дегидратация — отщепление воды, дегазация — удаление газа.

$$nCH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow (- CH_2 - CH = CH - CH_2 -)_n$$

1,3-бутадиен — синтетический каучук (полибутадиен)

Сырой каучук липок, механически непрочен, при понижении температуры и долгом хранении становится хрупким. Этот недостаток каучука можно устранить при его *вулканизации* — нагревании каучука с серой. При вулканизации каучук превращается в резину.

Вулканизация основана на «сшивании» молекул каучука дисульфидными мостиками:

$$\begin{array}{l} nCH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2 \\ \qquad + m\,S_8 \rightarrow \\ nCH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \ldots - CH_2 - \overset{|}{\underset{|}{C}}(-S-S-) - CH - CH_2 - CH_2 - \overset{|}{\underset{|}{C}}(-S-S-) - CH - CH_2 - \\ \qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \ldots - CH_2 - \overset{|}{\underset{|}{C}}(-S-S-) - CH - CH_2 - CH_2 - \overset{|}{\underset{|}{C}}(-S-S-) - CH - CH_2 - \end{array}$$

В результате вулканизации каучук теряет пластичность, приобретает упругость. Каучук с большим содержанием серы — *эбонит* — твердое вещество, электрический изолятор.

Кроме изопренового, бутадиенового каучука существуют и другие виды каучука, в частности хлоропреновый каучук. Его получают полимеризацией 2-хлор-1,3-бутадиена (хлоропрена).

?

1. Составьте структурную формулу 2-хлор-1,3-бутадиена (хлоропрена).

2. В качестве сырья для производства хлоропренового каучука используют ацетилен. Под действием катализатора две его молекулы соединяются друг с другом, образуя винилацетилен:

$$H_2C = CH - C \equiv CH$$

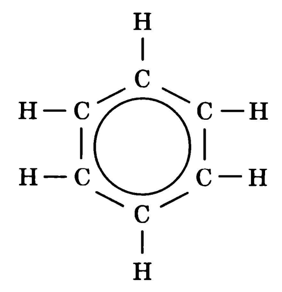
К винилацетилену по тройной связи присоединяется хлороводород с образованием хлоропрена. При полимеризации хлоропрена образуется хлоропреновый каучук.

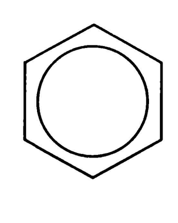
Составьте схемы реакций последовательного превращения ацетилена в хлоропреновый каучук.

§ 56. Арены

1. Нарисуйте пространственное расположение сигма-связей, образованных электронами sp^2-гибридных орбиталей. 2. Изобразите перекрывание p-орбиталей при образовании пи-связи.

Простейший представитель аренов — бензол C_6H_6. Молекула бензола имеет циклическое строение (рис. 53). Схема образования химических сигма-связей в молекуле бензола показана на рисунке 54. Каждый из атомов углерода имеет по три сигма-связи. Они образуются за счет участия электронов трех sp^2-гидридных орбиталей. Одна из этих связей С — Н, две другие С — С. Четвертый электрон каждого из шести атомов углерода участвует в образовании пи-связи. Перекрывание p-электронных облаков боковыми частями приводит к образованию пи-связи в виде кольца, охватывающего все шесть атомов углерода (рис. 55). Такую связь называют делокализованной. Строение молекулы бензола часто изображают в виде правильного шестиугольника с окружностью внутри:





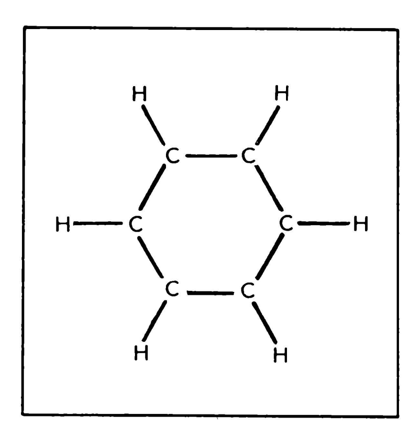


Рис. 53. Взаимное расположение атомов углерода и водорода в молекуле бензола.

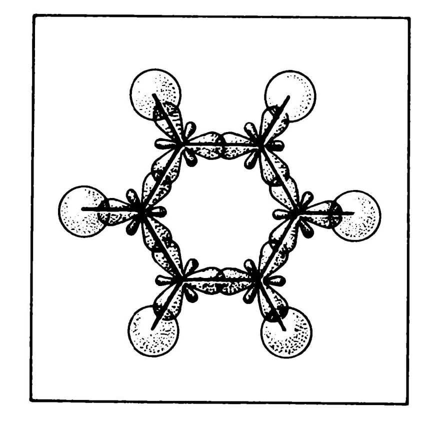


Рис. 54. Сигма-связи в молекуле бензола образуются за счет электронов sp^2-гибридных орбиталей атомов углерода.

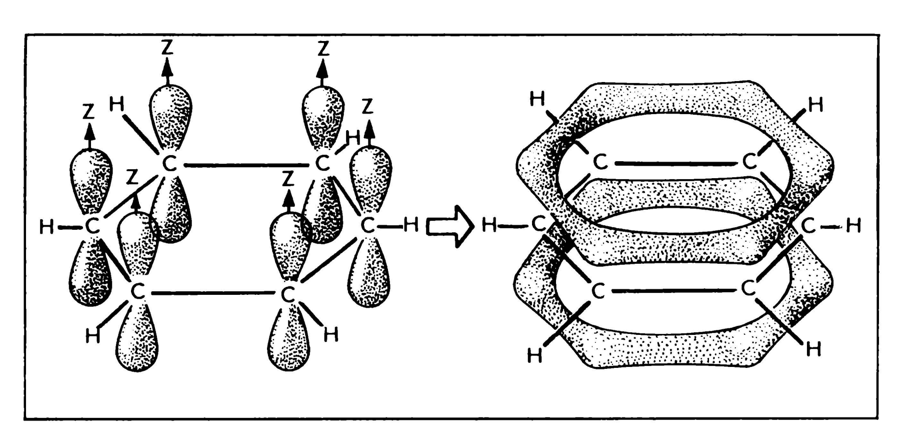


Рис. 55. Схема образования пи-связей в молекуле бензола.

Циклическое строение молекулы бензола предложил немецкий ученый А. Кекуле (1865 г.).

В таблице 10 приведены гомологи бензола.

Арены называют еще *ароматическими* углеводородами. Это название они получили за приятный аромат некоторых из них. Сегодня термин «ароматические» используется для любого соединения с одним или несколькими бензольными кольцами, независимо от наличия у них ароматного запаха.

Таблица 10. **Первые члены гомологического ряда аренов**

Формула	Структурная формула	Название	Температура кипения, °C
C_6H_6	(бензольное кольцо)	Бензол	80
$C_6H_5CH_3$	(бензольное кольцо с CH_3)	Метилбензол (толуол)	111
$C_6H_4(CH_3)_2$	(бензольное кольцо с двумя CH_3)	1,2-диметилбензол (ортоксилол)	144

Продолжение

Формула	Структурная формула	Название	Температура кипения, °С
	CH_3, CH_3	1,3-диметилбензол (метаксилол)	139
	CH_3, CH_3	1,4-диметилбензол (параксилол)	138
$C_6H_5 — C_2H_5$	C_2H_5	Этилбензол	136
$C_6H_5\ CH = CH_2$	$CH{=}CH_2$	Винилбензол (стирол)	146
$C_6H_3(CH_3)_3$	CH_3, H_3C, CH_3	1,3,5-триметилбензол	165
		Нафталин	218
		Антрацен	342

1. Нарисуйте схемы образования сигма- и пи-связей в молекуле бензола.

2. Составьте структурные формулы следующих ароматических углеводородов: а) метилбензол; б) этилбензол; в) винилбензол; г) диметилбензол.

3. Составьте структурные формулы аренов, алканов, алкенов, алкинов с шестью атомами углерода в молекуле. Сравните агрегатное состояние при обычных условиях. Какие из них представляют собой летучие жидкости?

4. Постройте график изменения температуры кипения в ряду: а) C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5C_2H_5$; б) бензол, нафталин, антрацен. Объясните закономерности в изменении температуры кипения веществ в этих рядах.

§ 57. Химические свойства аренов

1. Сравните строение бензола и циклогексана. 2. Какое из этих соединений химически более активно и чем это определяется?

Химические свойства аренов рассмотрим на примере бензола. По химическим свойствам бензол занимает промежуточное положение между предельными и непредельными углеводородами. Так, в отличие от алкенов, для бензола реакции присоединения нехарактерны. Это свидетельствует об устойчивости делокализованной пи-связи. Поэтому он не обеспечивает бромную воду.

Арены вступают в реакции, при которых пи-связи сохраняются. Так, бензол взаимодействует с концентрированной азотной кислотой:

$$\begin{array}{c} H \\ C \\ HC \quad\quad CH \\ | \quad\quad\quad | \\ HC \quad\quad CH \\ C \\ H \end{array} + \underset{(HO{-}NO_2)}{HNO_3} \longrightarrow \begin{array}{c} NO_2 \\ | \\ C \\ HC \quad\quad CH \\ | \quad\quad\quad | \\ HC \quad\quad CH \\ C \\ H \end{array} + H_2O$$

бензол нитробензол

Происходит процесс нитрования — атом водорода в молекуле бензола замещается на нитро-группу NO_2. При этом атом водорода молекулы бензола и OH-группа азотной кислоты образуют воду.

Нитробензол — жидкость с характерным для аренов запахом (запах горького миндаля).

В процессе нитрования образуется также 1,3-динитробензол:

$$C_6H_5NO_2 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O$$

нитробензол — 1,3-динитробензол

Реакция нитрования протекает в присутствии концентрированной серной кислоты, которая поглощает образующуюся воду.

Еще легче в реакцию замещения вступают гомологи бензола. Например, метилбензол (толуол) легко подвергается нитрованию с образованием 1-метил-2,4,6-тринитробензола

$$C_6H_5CH_3 + 3HNO_3 \longrightarrow CH_3C_6H_2(NO_2)_3 + 3H_2O$$

метилбензол — 1-метил-2,4,6-тринитробензол

В реакцию присоединения бензол вступает при взаимодействии с хлором на свету:

$$C_6H_6 + 9Cl_2 \longrightarrow C_6Cl_{12} + 6HCl$$

бензол — гексахлоран

При этом образуется гексахлорциклогексан (гексахлоран). Это кристаллическое вещество применялось как инсектицид для борьбы с вредными насекомыми.

При нагревании и участии катализатора бензол вступает в реакцию присоединения и с водородом:

```
        H                                   H2
        C                                   C
   HC       CH                        H2C       CH2
   |         |      + 3H2  ───>        |         |
   HC       CH                        H2C       CH2
        C                                   C
        H                                   H2
     бензол                             циклогексан
```

Бензол применяется для получения красителей, медикаментов, лекарственных и взрывчатых веществ, пластмасс, синтетических волокон. Бензол, нитробензол используются как растворители.

1. Динитробензол существует в форме трех изомеров. Составьте их структурные формулы.

2. Как можно объяснить, что межъядерное расстояние С — С уменьшается в ряду: этан, бензол, этин, этен?

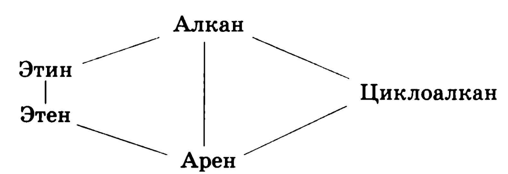
3. Составьте уравнения реакций полного сгорания: а) бензола; б) триметилбензола.

4. Объясните следующие экспериментальные факты. Метан горит бесцветным пламенем. При горении на воздухе этилен дымит. Пламя ацетилена очень дымное. Бензол на воздухе горит коптящим пламенем.

В обоснование ответа сравните содержание углерода и водорода в молекуле соответствующего углеводорода.

5. Чем объясняется огромное многообразие соединений, образованных всего лишь двумя элементами — углеродом и водородом?

6. Приведите примеры реакций, которые иллюстрируют следующие превращения:



§ 58. Нефть. Нефтепродукты

1. Какие вы знаете природные источники углеводородов? 2. Что вы знаете о нефти и ее применении? 3. Как осуществляется работа двигателя внутреннего сгорания и какое топливо используют для этого (см. курс физики)? 4. Какие марки бензина вам известны? 5. Как осуществляют перегонку жидкости (см. «Химия-8»)?

Природными источниками углеводородов являются горючие ископаемые. К ним относятся каменный уголь, нефть, природные газы, торф. Природный газ состоит в основном из метана с небольшими добавками этана, пропана и бутана.

Нефть — сложная смесь углеводородов (состава C_5 — C_{40}), алканов, некоторых циклоалканов и аренов. В нефти содержится также небольшое количество органических соединений, содержащих азот, кислород, серу. По внешнему виду нефть — маслянистая жидкость от темно-бурого до светло-коричневого цвета. Нефть образовалась в результате разложения растений и животных в течение миллионов лет. Месторождения нефти встречаются в осадочных породах (рис. 56). Скопления нефти располагаются под пластом глины или другой газонепроницаемой породы. Над нефтью находятся скопления нефтяного газа, под ней — вода и песок.

Из нефти получают разнообразные продукты. Для этого нефть подвергают перегонке (дистилляции) на отдельные фракции: газы, бензин, керосин, мазут, битум. Этот процесс основан на том, что углеводороды различаются температурой кипения (см. таблицы 8 — 13). При перегонке нефти вначале выделяются газы, затем углеводороды, образующие бензин, керосин, мазут и, наконец, битум. Продукты перегонки

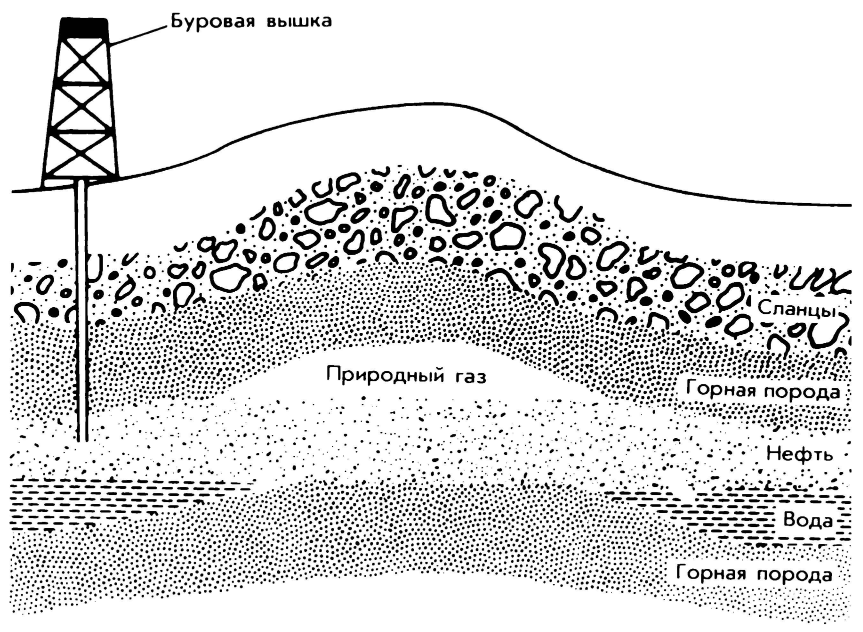


Рис. 56. Залежи природного газа и нефти находятся между слоями горных пород.

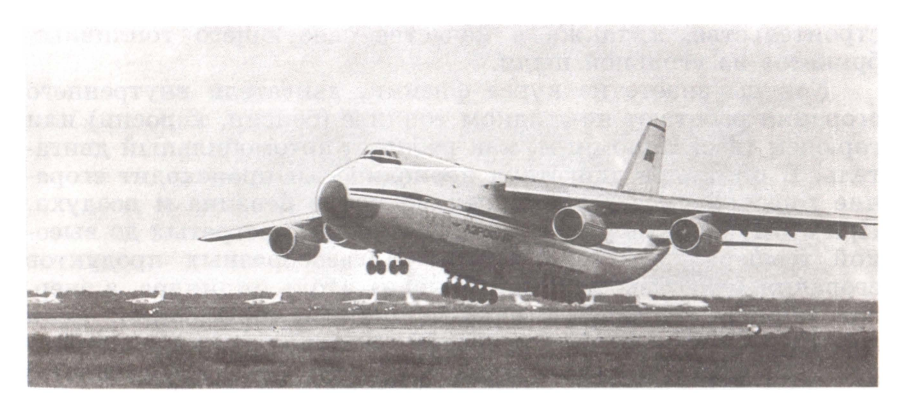


Рис. 57. Реактивные самолеты в качестве горючего используют керосин.

нефти приведены в таблице 11. В ней же указаны температурные интервалы, при которых выделяются отдельные фракции.

Таблица 11. **Углеводородные фракции, получаемые при дистилляции нефти**

Фракции	Число атомов углерода в молекуле	Температура кипения, °С	Применение
Газы	$C_1 - C_5$	менее 40	Газообразное топливо; получение водорода
Бензин	$C_4 - C_{12}$	40 — 200	Моторное топливо
Керосин	$C_{12} - C_{18}$	160 — 250	Топливо; для крекинга
Мазут	$C_{20} - C_{35}$	350 — 500	Смазочные материалы, свечи, парафин
Битум	более $C_{35} - C_{40}$	более 500	Дорожное и аэродромное покрытие

Летучая смесь пентана, гексана и гептана ($C_5H_{12} - C_7H_{16}$) используется в качестве растворителя и средства для сухой чистки одежды. Бензин представляет собой смесь углеводородов от гептана до нонана ($C_7H_{16} - C_9H_{20}$). Его используют как топливо для двигателей внутреннего сгорания. Смесь углеводородов от декана до гексадекана ($C_{10}H_{22} - C_{16}H_{34}$) — керосин — находит применение в качестве горючего (рис. 57). Тяжелое нефтяное топливо представляет собой смесь еще более тяжелых углеводородов.

После отгонки легких фракций остается черное густое вещество — битумный асфальт. Его применяют в дорожном

строительстве, а также в качестве связующего топливных брикетов из угольной пыли.

Как вы знаете из курса физики, двигатели внутреннего сгорания работают на жидком топливе (бензин, керосин) или горючем газе. Напомним, как работает автомобильный двигатель. В цилиндре двигателя периодически происходит сгорание горючей смеси, состоящей из паров бензина и воздуха. При этом образуется большое количество разогретых до высокой температуры (1600—1800 °C) газообразных продуктов сгорания. Эти газы толкают поршень вдоль цилиндра, а энергия поршня передается на ведущие оси автомобиля. Если горение газа происходит слишком быстро, то смесь детонирует. Поршень получает резкий толчок (мотор «стреляет») вместо плавного наращивания усилий.

Для сравнения антидетанационных свойств автомобильного бензина используют показатель, называемый *октановым числом*. Лучшими антидетонационными свойствами обладают разветвленные углеводороды, такие, как 2,2,4-триметилпентан (изооктан). Изооктану приписывают октановое число 100. Гептану, который очень легко детонирует, приписывают октановое число 0.

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & & & & & CH_3 & & \\
 & & & & & & | & & \\
CH_3 & - & CH & - & CH_2 & - & C & - & CH_3 \\
 & & | & & & & | & & \\
 & & CH_3 & & & & CH_3 & &
\end{array}
$$

2,2,4-триметилпентан
(изооктан)

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

гептан

Октановое число бензина определяют сравнением его свойств со свойствами стандартных смесей изооктана и гептана. Если характеристики бензина такие же, как у смеси из 75% изооктана и 25% гептана, то октановое число этого бензина равно 75. Чем выше октановое число, тем бензин сгорает медленнее и равномернее.

Для снижения возможности детонации топливо обогащают углеводородами разветвленного строения.

Октановое число отечественных марок автобензина А-93, А-95 и авиабензина — 91—95.

Для получения бензина используют также *крекинг* (расщепление) нефтепродуктов (рис. 58). В этом процессе углеводороды с длинной цепью расщепляются на углеводороды с меньшей длиной цепи. Тем самым образуются углеводороды с более низкой температурой кипения. Так, крекинг декана приводит к образованию октана и этилена:

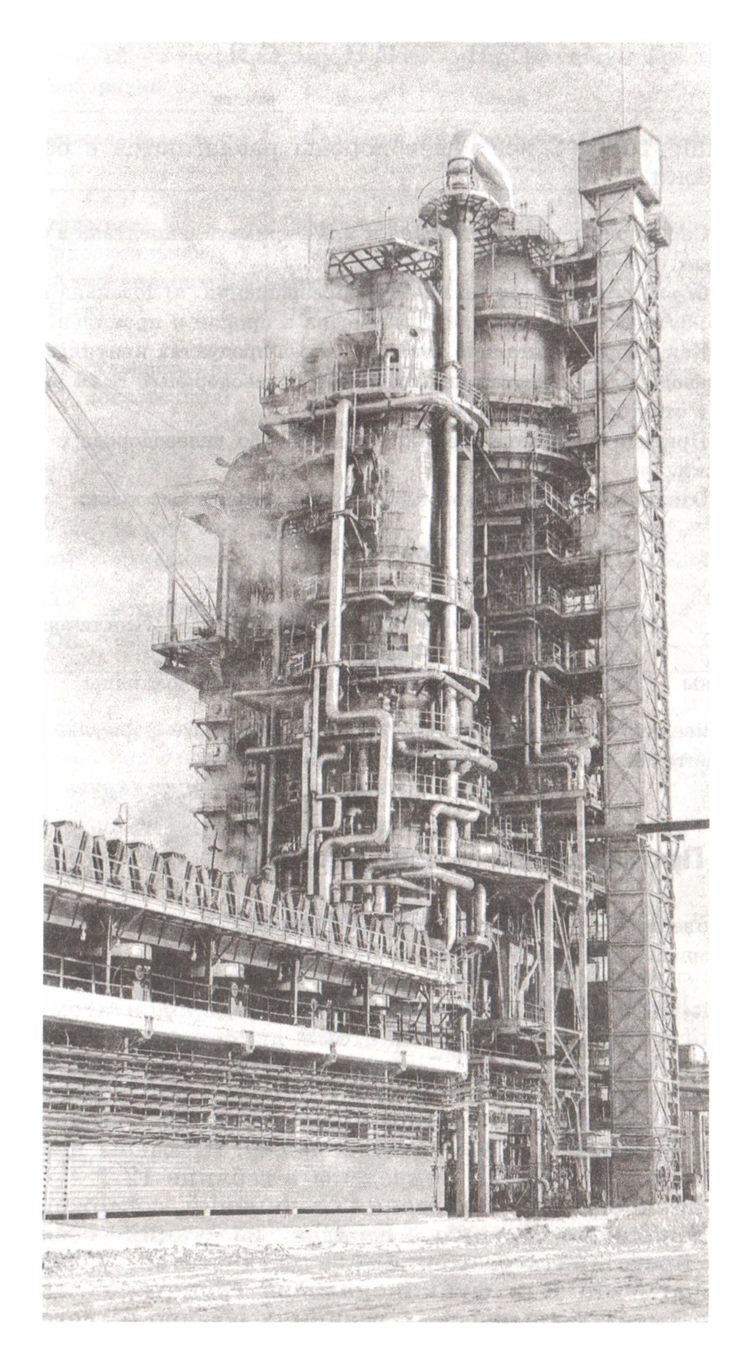


Рис. 58. Завод каталитического крекинга нефти.

$$C_{10}H_{22} \rightarrow C_8H_{18} + C_2H_4$$

декан октан этилен

Выше 1000 °С все углеводороды разлагаются с образованием сажи.

?

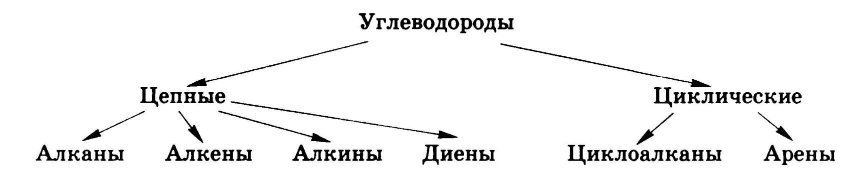
1. Сколько содержится гептана и 2,2,4-триметиленпентана в бензине с октановым числом 70?

2. Объясните крекинг на примере превращения: а) додекана в октан и октен; б) бутана в этан и этилен; в) гексана в пропан и пропилен.

3. Как экспериментально доказать, что в продуктах крекинга предельных углеводородов имеются непредельные углеводороды? Если вы затрудняетесь с ответом, повторите § 54.

4. Приведите пример крекинга какого-либо углеводорода с образованием сажи.

5. Ознакомьтесь со схемой классификации углеводородов:



Приведите общие формулы, а также структурные формулы двух-трех представителей каждого из типов углеводородов.

§ 59. Производные углеводородов

Приведите структурные формулы и сравните свойства: а) метана и тетрахлорида углерода; б) бензола и нитробензола.

Как вы знаете, в молекулах углеводородов атомы водорода могут быть замещены на атомы других элементов или их групп атомов.

Присутствие в молекуле углеводорода таких групп атомов придает соединению определенные свойства. Поэтому эти группы и называют *функциональными*. Примеры некоторых функциональных групп приведены в таблице 12.

В таблице указаны названия соединений, содержащих эти функциональные группы. Каждое из таких соединений можно представить состоящим из двух частей: углеводородного фрагмента R и функциональной группы. Углеводородный фрагмент в химических реакциях обычно остается практически неизменным. Поэтому химические свойства в основном определяет функциональная группа.

Таблица 12. **Функциональные группы и соответствующие производные углеводородов**

Функциональная группа	Название производного углеводорода	Общая формула
Атомы галогена	Галогенопроизводные	R — Hal
— OH Гидроксильная	Спирты, фенолы	R — OH
— O — Алкоксильная	Простые эфиры	R — O — R
— NO_2 Нитро	Нитросоединения	R — NO_2
>C = O Карбонильная (оксогруппа)	Альдегиды	$R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$
	Кетоны	$R-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-R$
$-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ Карбоксильная	Карбоновые кислоты	$R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$
$-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OR\end{smallmatrix}$ Алкоксикарбонильная	Сложные эфиры	$R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OR\end{smallmatrix}$

1. Какая функциональная группа определяет свойства: а) спирта; б) карбоновой кислоты; в) альдегида; г) кетона; д) простого эфира?

2. К какому типу веществ относятся соединения:

а) $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ б) $CH_3-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$ в) $CH_3-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-OH$ г) $CH_3-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-H$

В обоснование ответа укажите функциональные группы и их названия.

3. Составьте структурные формулы веществ, образованных заменой атома водорода в молекуле этана на функциональные группы: а) гидроксильную; б) карбонильную; в) нитрогруппу; г) атом хлора. К какому классу соединений относятся эти вещества?

§ 60. Спирты

1. Приведите структурную формулу воды. Как называется группа атомов OH? 2. Объясните образование водородной связи между молекулами воды.

К спиртам относятся углеводороды, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную

группу ОН. Названия спиртов производятся от названия углеводорода с добавкой суффикса *-ол*. При двух группах ОН применяется суффикс *-диол*, при трех — *-триол*.

Состав и названия спиртов, содержащих одну группу ОН, приведены в таблице 13.

Спирты в обычных условиях — жидкости (до C_{10}) или твердые вещества. Поскольку в молекулах спиртов имеется группировка ОН, между их молекулами существует водородная связь. Эти связи появляются в водном растворе спиртов:

R — O ↖ δ+ H ... R ╲ δ− :Ö ← H

водородная связь в спиртах

R — O ↖ δ+ H ... H ↘ δ− O ← H

водородная связь в водном растворе спиртов

Метанол, этанол и пропанол смешиваются с водой в любом соотношении. По мере увеличения молекулярной массы в ряду спиртов растворимость их в воде уменьшается.

Жидкие спирты являются хорошими растворителями многих органических веществ.

Спирты — производные аренов — называются *фенолами*. Простейшие из них:

OH (бензольное кольцо) — фенол

OH, OH (бензольное кольцо) — 1,2-бензолдиол

OH, OH, OH (бензольное кольцо) — 1,2,3-бензолтриол

В обычных условиях — это бесцветные кристаллические вещества. В холодной воде растворимы незначительно.

Кроме одноатомных существуют многоатомные спирты. В их молекулах имеются несколько гидроксильных групп. Так, этану соответствует двухатомный спирт 1,2-этандиол:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

этан

$$\begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{array}$$

1,2 — этандиол (этиленгликоль)

А пропану отвечает трехатомный спирт 1,2,3-пропантриол:

CH_3
|
CH_3
|
CH_3

пропан

$CH_2 - OH$
|
$CH - OH$
|
$CH_2 - OH$

1,2,3-пропан-триол (глицерин)

Таблица 13. **Спирты гомологического ряда метанола**

Формула	Структурная формула	Название	Температура кипения, °C
CH_3OH	$CH_3 - OH$	Метанол	65
C_2H_5OH	$CH_3 - CH_2 - OH$	Этанол (этиловый спирт)	78
C_3H_7OH	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$	1-пропанол (пропиловый спирт)	97
	$CH_3 - CH - CH_3$ | OH	2-пропанол (изопропиловый спирт)	82
C_4H_9OH	4 3 2 1 $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$	1-бутанол	117
	4 3 2 1 $CH_3 - CH_2 - CH - CH_3$ | OH	2-бутанол	99
	3 2 1 $CH_3 - CH - CH_2 - OH$ | CH_3	2-метил-1-пропанол (изобутиловый спирт)	108
	CH_3 1 2| 3 $CH_3 - C - CH_3$ | OH	2-метил-2-пропанол	82
$C_5H_{11}OH$	5 4 3 2 1 $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - OH$	1-пентанол (н-амиловый спирт)	138
$C_6H_{13}OH$	6 5 4 3 2 $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ 1 $- CH - OH$	1-гексанол	157

? **1.** Составьте структурные формулы следующих спиртов: а) 1-пентанол; б) 2-пентанол; в) 3-пентанол.

2. Молекулярные массы этанола и пропана близки. Однако в обычных условиях этанол — жидкость (т. кип. 78 °С), а пропан — газ (т. кип. — 44 °С). Как вы думаете, в чем основная причина различия в температурах кипения этих веществ?

§ 61. Получение и химические свойства спиртов

1. Чем определяется: а) общность в свойствах спиртов; б) различие в свойствах спиртов? 2. Составьте уравнение реакции полного сгорания этанола.

Наибольшее промышленное значение имеют метанол CH_3OH и этанол CH_3CH_2OH, и поэтому их производят в больших количествах. Метанол получают при взаимодействии водорода и оксида углерода (II) при нагревании и высоком давлении с участием катализатора:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[400\ ^\circ C]{7\ МПа} CH_3OH, \quad \Delta H > 0$$

Этанол получают гидратацией (присоединением воды) этена при нагревании (200 °С) при повышенном давлении с участием катализатора:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3 - CH_2 - OH, \quad \Delta H > 0$$

Этанол образуется при брожении сахара, крахмала. Брожение вызывают, например, дрожжи. В отсутствие воздуха происходит реакция:

$$\underset{\text{(сахар)}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Процесс брожения используют для производства пива, вина и других алкогольных напитков, содержащих этанол.

Спирты — токсичные соединения. Сравнительно менее токсичен, чем другие спирты, этанол. Однако он также вызывает тяжелые заболевания и сокращает продолжительность жизни человека. К тому же действия человека в нетрезвом состоянии (например, вождение автомобиля, обслуживание аппарата на химическом производстве) приводят к авариям, человеческим жертвам. Считают, что этанол уносит ежегодно гораздо больше человеческих жизней, чем любой другой химический продукт.

В качестве крахмалсодержащих веществ используют пищевое сырье (зерно, картофель). Получение этанола основа-

но также на гидролизе растительных материалов, например древесины, что позволяет сохранить пищевое сырье. Так, из 5500 т сухих опилок можно получить 790 т этанола, что эквивалентно сохранению 3000 т зерна или 10000 т картофеля.

Этанол применяют в производстве многих важных продуктов, в том числе альдегида, хлороформа, диэтилового эфира, уксусной кислоты. Его используют как растворитель лакокрасочных материалов и лекарственных средств. Этанол — хороший антисептик.

Рассмотрим реакции, в которые вступают спирты. Напомним, что химические свойства спиртов в основном обусловлены присутствием гидроксильной группы — OH.

При действии на спирты водоотнимающих веществ (H_2SO_4, H_3PO_4) происходит отщепление молекул воды — дегидратация и образуются простые эфиры:

$$C_2H_5 - \boxed{OH + H}O - C_2H_5 \rightarrow \underset{\text{диэтиловый эфир}}{C_2H_5 - O - C_2H_5} + H_2O$$

Диэтиловый эфир — жидкость с характерным запахом, хороший растворитель. В медицине применяется для наркоза.

При более высокой температуре дегидратация приводит к образованию непредельных углеводородов:

$$\underset{H}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

На этой реакции основан лабораторный способ получения этилена. Спирты взаимодействуют с кислотами. При этом образуются сложные эфиры (см. § 63).

Спирты окисляются кислородом воздуха. При участии катализатора образуются альдегиды и карбоновые кислоты (см. § 62).

?

1. Спирты образуются при гидролизе галогенидов алкилов. Так, 1,2-этандиол (этиленгликоль) можно получить в лаборатории при гидролизе 1,2-хлорэтана в щелочной среде:

$$\begin{matrix} CH_2 - Cl \\ | \\ CH_2 - Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H - OH \\ \\ H - OH \end{matrix} \rightarrow$$

Составьте уравнение реакции. Почему этой реакции способствует щелочная среда?

2. В некоторых странах в качестве автомобильного горючего используют смесь спирта с бензином. Составьте уравнение реакции полного сгорания этилового спирта.

3. Спирты взаимодействуют со щелочными металлами с образованием алкоголятов металлов и водорода. Составьте уравнение реакции натрия с этанолом. Алкоголяты металлов легко разлагаются водой с образованием спирта. Составьте уравнение гидролиза этилата натрия.

4. Составьте уравнение дегидратации изопропилового спирта с образованием пропилена.

5. Составу C_2H_6O соответствуют два соединения: CH_3CH_2OH и CH_3OCH_3. Назовите эти соединения. Почему при одинаковом составе эти соединения отличаются химическими свойствами?

6. Составьте уравнение образования метилэтилового эфира $CH_3OC_2H_5$ взаимодействием метанола и этанола.

7. Вычислите тепловой эффект полного сгорания 1 л этанола. Его теплота сгорания 1367 кДж/моль, плотность 0,78 г/л.

8. Эфиры очень легко воспламеняются, с воздухом образуют взрывоопасную смесь. Составьте уравнение полного сгорания диэтилового эфира.

9. При окислении этанола кислородом образуется этаналь (уксусный альдегид) $CH_3C\langle{}^{H}_{O}$ (H — одинарной связью, O — двойной). Составьте уравнение реакции.

§ 62. Карбоновые кислоты

1. Какие вещества называются кислотами с точки зрения теории электролитической диссоциации? 2. Какие реакции характерны для кислот? 3. Приведите структурную формулу функциональной группы органических кислот. 4. Составьте уравнение реакции окисления этилового спирта с образованием уксусной кислоты.

Как вы знаете, кислоты в водном растворе распадаются на ионы водорода H^+ (точнее $OH_3{}^+$) и кислотного остатка. Разумеется, такие же свойства проявляют и органические, карбоновые кислоты (табл. 14).

В молекулах карбоновых кислот содержится функциональная группа, состоящая из карбонильной $—C\langle{}^{O}$ (C=O) и гидроксильной групп —OH. Поэтому функциональная группа карбоновых кислот называется *карбоксильной* группой.

$$R — \overset{\delta+}{C}\langle{}^{O}_{\overset{\delta-}{O} \leftarrow \overset{\delta+}{H}}$$

В ней электронная плотность смещена к электроотрицательному атому кислорода карбонильной группы. Это приводит к смещению электронной плотности связи O — H в сторону атома углерода. Поэтому, в отличие от спиртов, атом

водорода гидроксильной группы карбоновых кислот способен отщепляться при их растворении в воде:

$$R - COOH \rightleftarrows H^+ + R - COO^-$$

или

$$R - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} + H_2O \rightleftarrows R - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown O^- \end{smallmatrix} + OH_3^+$$

Таблица 14. **Представители гомологического ряда предельных карбоновых кислот**

Формула	Название	Температура кипения, °C
$H - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$	Метановая кислота (муравьиная кислота)	101
$CH_3 - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$	Этановая кислота (уксусная кислота)	118
$CH_3 - CH_2 - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$	Пропановая кислота (пропионовая кислота)	141
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$	Бутановая кислота (масляная кислота)	163
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$	Пентановая кислота (валериановая кислота)	186
$CH_3 - (CH_2)_4 - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$	Гексановая кислота (капроновая кислота)	205
$CH_3 - (CH_2)_5 - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$	Гептановая кислота (энантовая кислота)	223
$CH_3 - (CH_2)_{14} - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$	Гексадекановая кислота (пальмитиновая кислота)	351
$CH_3 - (CH_2)_{16} - C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$	Октадекановая кислота (стеариновая кислота)	376

Низшие карбоновые кислоты (до C_3) — жидкости с характерным острым запахом, хорошо растворимы в воде.

Карбоновые кислоты обладают всеми свойствами кислот. Они вступают в реакции с активными металлами, щелочами, образуя соответствующие соли:

а) Взаимодействие с активными металлами:

$$2CH_3COOH + 2Na \rightarrow \underset{\text{ацетат натрия}}{2CH_3COO^-Na^+} + H_2$$

б) Взаимодействие со щелочами (реакция нейтрализации):

$$CH_3COOH + KOH \rightarrow \underset{\text{ацетат калия}}{CH_3COO^-K^+} + H_2O$$

в) Взаимодействие с основным оксидом:

$$2HCOOH + CaO \rightarrow (HCOO^-)_2Ca^{2+} + H_2O$$

г) Взаимодействие с аммиаком:

$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow \underset{\text{ацетат аммония}}{CH_3COO^-NH_4^+}$$

Во всех этих реакциях образуются соли — вещества с ионной кристаллической решеткой.

д) Вытеснение слабых кислот из их солей:

$$Na_2CO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow \underset{\text{ацетат натрия}}{CH_3COO^-Na^+} + CO_2 + H_2O$$

Характерной особенностью карбоновых кислот является их способность образовывать со спиртами сложные эфиры (см. § 67).

Способы получения органических кислот весьма разнообразны. Один из способов промышленного производства уксусной кислоты основан на окислении этилового спирта:

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH + O_2 \rightarrow CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} + H_2O$$

Органические кислоты широко распространены в природе. Муравьиную кислоту впервые выделили из муравьев. Она содержится в крапиве. Укус муравья, крапивный ожог — результат действия на кожу муравьиной кислоты.

?

1. Объясните, почему сила кислот возрастает в ряду:

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \qquad H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \qquad Cl-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

2. Уксусная кислота и изопропиловый спирт имеют одинаковую молекулярную массу. Но их температуры кипения резко различаются. Темпера-

тура кипения уксусной кислоты 118 °C, а изопропилового спирта 97 °C. Как можно объяснить резкое различие температур кипения этих веществ?

3. При «скисании» виноградного вина, фруктовых соков, пива образуется уксусная кислота. Составьте уравнение реакции превращения этилового спирта в уксусную кислоту.

4. Составьте структурные формулы: этана, этанола, этаналя (альдегида), этановой кислоты. Приведите уравнения реакций последовательного превращения в ряду этих соединений.

§ 63. Сложные эфиры. Жиры

1. Составьте структурные формулы высших предельных карбоновых кислот: а) стеариновой; б) пальмитиновой (см. табл. 14). **2.** Приведите структурную формулу глицерина (см. с. 151). **3.** Какие вещества относятся к простым эфирам? Приведите их общую формулу (см. табл. 12).

Сложные эфиры — продукты взаимодействия карбоновых кислот со спиртами. Проведем опыт. В пробирку с уксусной кислотой прильем этиловый спирт. Добавим немного серной кислоты и смесь слегка нагреем. Реакция сопровождается выделением газа с приятным запахом. Это образуется уксусноэтиловый эфир:

$$CH_3 - C \begin{matrix} /\!\!/ O \\ \backslash OH \end{matrix} + H - O - C_2H_5 \rightleftarrows CH_3 - C \begin{matrix} /\!\!/ O \\ \backslash OC_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Уксусноэтиловый эфир — представитель сложных эфиров. В общем виде образование сложных эфиров можно выразить уравнением:

$$\underset{\text{кислота}}{R - C \begin{matrix} /\!\!/ O \\ \backslash OH \end{matrix}} + \underset{\text{спирт}}{H - O - R_1} \rightarrow \underset{\text{сложный эфир}}{R - C \begin{matrix} /\!\!/ O \\ \backslash O - R' \end{matrix}} + H_2O$$

Это взаимодействие называется реакцией *этерификации*. Роль катализатора в ней играют кислоты (ионы водорода). Реакция этерификации обратима. Иными словами, сложные эфиры подвержены гидролизу с образованием кислоты и спирта. Гидролиз сложных эфиров называется реакцией *омыления*.

Сложные эфиры карбоновых кислот и предельных спиртов содержатся в растениях, придавая аромат цветам, плодам и ягодам. Сегодня подобные сложные эфиры получают искусственно. Их используют в кондитерском деле, производстве освежающих напитков, конфет, парфюмерии.

Жиры и масла. Сложные эфиры, образованные высшими карбоновыми кислотами и трехатомным спиртом (глицери-

ном), входят в состав животных жиров и растительных масел. Твердые жиры образованы в основном предельными кислотами — стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$ и пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$.

В состав жидких растительных масел входят эфиры непредельных кислот, например олеиновой кислоты:

$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$$

Общая формула жиров и масел:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow R' \end{smallmatrix} \\ CH_2 - O - C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow R'' \end{smallmatrix} \\ CH_2 - O - C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow R''' \end{smallmatrix}, \end{array}$$

где R', R'' и R''' означают разные либо одинаковые углеводородные радикалы.

При гидрировании с участием катализатора (никель) эфиры непредельных карбоновых кислот превращаются в эфиры предельных кислот, например:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - C_{17}H_{39} \\ | \\ CH - O - CO - C_{15}H_{31} \qquad\qquad\qquad\qquad + 6H_2 \rightarrow \\ | \\ CH_2 - O - CO - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3 \end{array}$$

$$\xrightarrow{\text{катализатор}} \begin{array}{l} CH_2 - O - CO - C_{17}H_{35} \\ | \\ CH - O - CO - C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2 - O - CO - (CH_2)_{16}CH_3 \end{array}$$

На этом основано превращение жидких растительных масел в твердые жиры. Так получают в промышленности маргарин.

Жиры наряду с углеводами и белками — важнейшая составная часть пищевого рациона человека и животных (рис. 59). С жирами организм получает большее количество энергии, чем с тем же количеством белков и углеводов. Можно сказать, что жиры и масла — резервные питательные вещества, химическая форма хранения энергии. По мере необходимости эта энергия расходуется. Так, энергия жиров, содержащихся в семенах, используется при их прорастании, энергию жировых отложений животные используют в период спячки. При усвоении организмом 1 г жира выделяется

4,5 Дж энергии. Содержание жиров в некоторых пищевых продуктах приведено в таблице 15.

Таблица 15. **Среднее содержание жиров в некоторых продуктах**

Пищевой продукт	Масса жиров в 100 г продукта, г
Молоко	3,8
Сыр	33,0
Яйца	10,9
Цыплята	17,7
Сливочное масло	82,0
Подсолнечное масло	99,9
Картофель	0

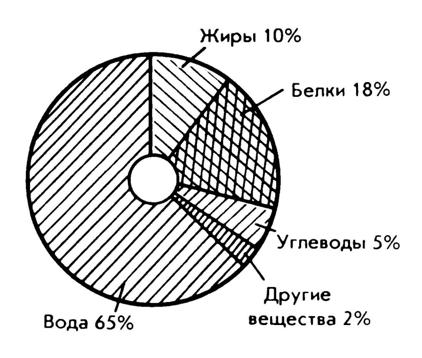


Рис. 59. Пищевой рацион человека.

В организме животного жиры под влиянием *биологических катализаторов — ферментов* — подвергаются гидролизу:

$$\begin{array}{lclcl} CH_2-O-C\left\langle\begin{matrix}O\\R\end{matrix}\right. & & HO-H & & CH_2-OH \\ & & & & \vert \\ CH-O-C\left\langle\begin{matrix}O\\R\end{matrix}\right. & + & HO-H & \xrightarrow{\text{ферменты}} & CH-OH \quad + 3R-C\left\langle\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right. \\ & & & & \vert \\ CH_2-O-C\left\langle\begin{matrix}O\\R\end{matrix}\right. & & HO-H & & CH_2-OH \end{array}$$

Продукты гидролиза всасываются стенками кишечника. В организме синтезируются новые жиры, присущие ему.

?

1. Составьте уравнение этерификации одного моля глицерина с тремя молями стеариновой кислоты.

2. Приведите структурные формулы эфиров, образованных глицерином с кислотами: а) пальмитиновой; б) олеиновой.

3. Некоторые применяемые в быту пятновыводители содержат основания (раствор NH_3 или NaOH). На чем основано их действие при выводе пятен жиров?

§ 64. Углеводы

1. Что вам известно о следующих веществах: а) глюкоза; б) крахмал; в) декстрин; г) целлюлоза (клетчатка)? **2.** Знаете ли вы, из каких веществ изготовляют: а) кино- и фотопленку; б) бездымный порох?

Название *углеводы* получили вещества, состав которых отвечает формуле $C_x(H_2O)_y$.

К углеводам относится *глюкоза* $C_6H_{12}O_6$. Глюкоза — белое кристаллическое вещество сладкого вкуса. Еще слаще фруктоза. Эти углеводы содержатся во фруктах и ягодах. Глюкоза присутствует в крови человека и животных.

Другой представитель углеводов — *сахароза* (сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ее выделяют из сахарной свеклы и сахарного тростника.

Углеводами являются также сложные высокомолекулярные соединения состава $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n достигает нескольких тысяч. Полимерные углеводы — *крахмал* и *целлюлоза.*

Крахмал — белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде он набухает и образует клейстер.

При нагревании крахмал превращается в декстрин, менее сложный, чем крахмал, углевод. Образованием декстрина объясняется блестящая корка на печеном хлебе, блеск накрахмаленного белья. Декстрины используют в качестве клея, добавок к краскам для их загустения при нанесении рисунка.

Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$ — биополимер, строительный материал растений. Обусловливает прочность и эластичность растительных тканей. Наибольшее количество целлюлозы содержится в волокнах хлопка. Она содержится также в древесине, значительно меньше в зеленых листьях и траве. Древесную целлюлозу используют для изготовления бумаги, картона.

Углеводы имеют сложное строение. О сложности строения глюкозы можно судить по структурной формуле одной из ее разновидностей:

Фрагмент полимерной молекулы углевода можно представить структурной формулой:

Крахмал и целлюлоза подвергаются гидролизу (с участием катализатора — серной кислоты). Конечным продуктом гидролиза является глюкоза:

$$\underset{\substack{\text{крахмал}\\\text{целлюлоза}}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + H_2O \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

На этой реакции основаны промышленные способы получения глюкозы. Сахароза, крахмал подвергаются гидролизу также в организмах животных. Эта реакция происходит с участием ферментов.

Образующаяся глюкоза всасывается в кровеносную систему животного. В процессе дыхания животного она окисляется с образованием углекислого газа и воды:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O,\ \Delta H = -2816\ \text{кДж}$$

При этом выделяется энергия. Таким образом, крахмал, сахароза, глюкоза являются важными источниками энергии для человеческого организма.

В организме человека нет ферментов, способных гидролизовать целлюлозу. Поэтому она не усваивается и выводится из организма.

Ферменты, которые гидролизуют целлюлозу, присутствуют в пищеварительной системе жвачных животных, например коров, лошадей, использующих целлюлозу в пищу.

Имея гидроксильные группы, целлюлоза может вступать в реакцию с кислотами. На этом основано получение нитратов целлюлозы — эфиров целлюлозы (нитроцеллюлозы).

Для объяснения этого процесса рассмотрим взаимодействие фрагмента целлюлозы $C_6H_{20}O_5$ с азотной кислотой:

$$(C_6H_{17}O_2)\begin{cases} O|H \\ O|H \\ O|H \end{cases} + \begin{matrix} HO-NO_2 \\ HO-NO_2 \\ HO-NO_2 \end{matrix} \rightarrow \underset{\text{тринитроцеллюлоза}}{(C_2H_{17}O_2)\begin{cases} O-NO_2 \\ O-NO_2 \\ O-NO_2 \end{cases}} + 3H_2O$$

Нитрование целлюлозы проводят смесью концентрированной азотной и серной кислот.

Нитраты целлюлозы $C_6H_{17}O_2(-O-NO_2)_3$ применяются в производстве лаков, динамита, бездымного пороха стрелкового и артиллерийского оружия.

При взаимодействии целлюлозы с уксусной кислотой образуется сложный эфир *ацетатцеллюлоза* $C_6H_{17}(OCH_3CO)_3$. Это негорючее вещество, имеющее блестящую поверхность, используется для изготовления лаков и негорючих фото- и кинопленки, ацетатного волокна.

Углеводы — продукты растительного и животного происхождения. Они образуются в результате реакции:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{Энергия солнечного излучения. Хлорофилл}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2,\ \Delta H = +2816\ \text{кДж}$$

Эта реакция осуществляется в зеленых растениях и бактериях за счет солнечной энергии. Катализатором реакции является хлорофилл.

?

1. Какое количество энергии выделяется при полном сгорании 1 г глюкозы?

2. Мышечная работа совершается главным образом за счет энергии, выделяемой при окислении глюкозы. Приведите уравнение окисления глюкозы.

3. Приведите примеры процессов, протекающих в живом организме, с затратой энергии. За счет каких процессов в живом организме энергия выделяется?

4. Какова относительная молекулярная масса целлюлозы (клетчатки), содержащей 10 000 звеньев $C_6H_{10}O_5$?

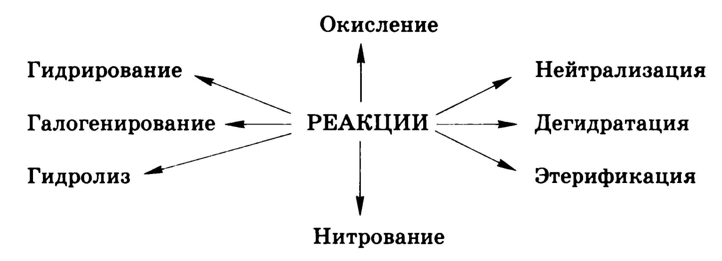
5. Для получения медицинского препарата коллодия используют динитроцеллюлозу (каллоген). Составьте ее формулу.

6. При фотосинтезе зеленое дерево способно в течение суток поглощать и преобразовывать в углеводы примерно 50 г оксида углерода (IV). Какова масса образующегося при этом углевода? Какое количество кислорода выделится при этом? Выразите это количество в единицах объема, отвечающего стандартным условиям: 25 °C (298 К), 1 атм ($1{,}01 \cdot 10^5$ Па).

7. Составьте уравнения химических превращений:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6$$

8. Ознакомьтесь со следующей схемой химических превращений органических соединений:



Приведите примеры этих реакций. Какие из них находят применение в промышленности?

Заключение

§ 65. Химия и научно-технический прогресс

Мы живем в эпоху научно-технического прогресса, который определяется успехами науки и техники. Нередко вы слышите, что мы живем в эру космоса, в век атомной энергетики, в век автоматизации, в эпоху полимеров и т. д.

В наше время самые различные науки взаимосвязаны и в своем развитии оказывают влияние друг на друга. Они служат единой цели — познанию тайн природы. Сегодня физики все глубже раскрывают тайны строения атомного ядра; физики, химики и энергетики разрабатывают наиболее экономичные и безопасные способы использования атомной энергии. Биохимики и биофизики изучают биохимические процессы в живых организмах, чтобы научиться моделировать сложные химические процессы, синтезировать их продукты. Важно также подобрать ключи к управлению биохимическими реакциями, протекающими в организме человека, чтобы повысить его жизненные ресурсы.

На стыке наук рождаются новые отрасли знаний, например космическая медицина, космическая металлургия, космическая химическая технология и т. д. Только усилиями ученых и техников самых различных отраслей знаний возможно решение таких глобальных и актуальных проблем современности, как поиск новых энергетических ресурсов, использование минеральных богатств Мирового океана и др.

Научно-технический прогресс ставит перед химиками задачу получения новых, неизвестных в природе веществ. Без содействия химии невозможны были бы крупные достижения ни в одной из областей современной техники. Велика роль химии в развитии ракетной техники и космонавтики. Создание ракетного топлива и окислителей для него, а также разнообразных искусственных материалов, используемых в конструкциях спутников и космических кораблей, обеспечило выход человека в космическое пространство.

Новые материалы — сверхпроводники, полупроводники и изоляторы обеспечили бурное развитие электротехники и радиоэлектроники, стали широко применяться во всех сферах человеческой деятельности (телевизоры, транзисторные приемники, магнитофоны и т. д.).

Химики создают полимерные материалы, которые используются практически во всех областях хозяйства страны.

Продуктивность сельского хозяйства резко возрастает при рациональном и грамотном применении химических удобрений и химических средств борьбы с болезнями и вредителями сельскохозяйственных растений. Для сельскохозяйственного производства имеет большое значение также применение веществ, которые замедляют рост сорняков, но не оказывают вредного воздействия на развитие культурных растений. Тем самым осуществляется «химическая прополка», отпадает необходимость в малопроизводительном физическом труде.

Резко возрастает производительность труда при замене механических операций химическими при добыче полезных ископаемых, при очистке поверхностей металлических изделий и нанесении на них металлических покрытий.

Как вы знаете, велика роль химии в решении экологических проблем (см. «Химия-8»).

?

1. Прокомментируйте следующие слова академика Ю. А. Овчинникова: «Могущество химии распространяется сегодня на познание самых удивительных явлений природы — от процессов в живой клетке до превращения веществ в глубинах Земли и Океана и на других планетах».

Приведите примеры, подтверждающие эти слова, а также использование достижений химии в науке, технике, сельском хозяйстве, быту.

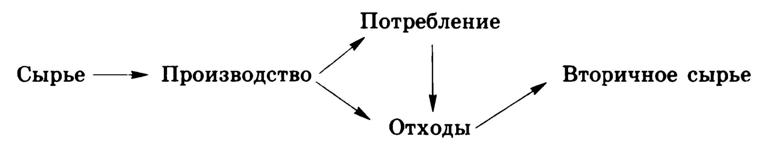
2. В промышленно развитых странах каждый автомобиль на 40% создается из металлического лома. На изготовление самолета из алюминия используется до 60% бывшего в употреблении и переплавленного алюминия. Какие экономические и экологические соображения определяют целесообразность повторного использования веществ? При ответе примите во внимание «Памятку к изучению химического производства» и оцените доступность и стоимость природного сырья, электроэнергии и др.

3. Как вы понимаете слова Д. И. Менделеева: «Главная цель передовой технологии — отыскание способов производства полезного из бросового, бесполезного»?

4. В чем вы видите целесообразность получения: а) бумаги из бумажного утиля; б) стеклянной посуды из стекольных отходов; в) электрической энергии при сжигании мусора?

5. Какие вам известны примеры загрязнений по вине человека окружающей среды: а) воздуха; б) воды?

6. Приведите примеры химических процессов, иллюстрирующих схему:



7. При изучении каких вопросов в курсе физики, биологии вы применяли знания по химии? Для объяснения сущности каких химических явлений вы использовали сведения из курсов физики, биологии, математики?



Александр Михайлович Бутлеров (1828 — 1886)

Академик Российской академии наук Александр Михайлович Бутлеров родился в г. Чистополе Казанской губернии. Когда ему был 21 год, он окончил Казанский университет и был оставлен при нем для подготовки к профессорскому званию.
После защиты диссертации (1854) А. М. Бутлеров был избран профессором Казанского университета, а позднее, по предложению Д. И. Менделеева, он стал профессором Петербургского университета (1868).

Бутлеров был блестящим экспериментатором и осуществил ряд синтезов. Экспериментальный талант ученого сочетался с глубокими теоретическими обобщениями и научным предвидением. Он первым открыл явление изомерии. Создал (1861) и обосновал теорию химического строения. Согласно этой теории свойства веществ зависят не только от состава, но и порядка соединения атомов друг с другом в молекуле и от их взаимного влияния. Теория Бутлерова открыла путь целенаправленного химического синтеза разнообразных соединений.

В настоящее время теория химического строения получила квантово-химическое обоснование.

А. М. Бутлеров воспитал плеяду талантливых ученых. Среди них В. В. Марковников, А. Е. Фаворский, Ф. М. Флавицкий и многие другие.

Н. Н. Зинин и А. М. Бутлеров — создатели знаменитой Казанской школы химиков.

Деятельность А. М. Бутлерова была многогранной. Он интересовался вопросами биологии, сельского хозяйства, занимался садоводством, пчеловодством. Он был поборником высшего образования для женщин.



Николай Николаевич Зинин (1812 — 1880)

Академик Российской академии наук Николай Николаевич Зинин — воспитанник Казанского университета. Его научная и педагогическая деятельность проходила в Казанском и Петербургском университетах. В Казани он открыл метод получения ароматических аминов восстановлением ароматических нитросоединений. Осуществленный им синтез анилина послужил основой развития анилокрасочной промышленности.

Зинин был первым президентом Русского химического общества.

Созданное «Общество» ставило «целью содействовать успехам всех частей химии и распространять химические знания».

В 1993 г. этому обществу исполнилось 125 лет. Ныне оно называется «Химическое общество имени Д. И. Менделеева». Более тридцати лет в «Обществе» работает секция юных химиков. Совместно с Министерством образования она проводит слеты, олимпиады, создает школы юных химиков, готовит школьников на международные олимпиады юных химиков.



Фридрих Август Кекуле (1829 — 1896)

Иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук Фридрих Август Кекуле — немецкий ученый химик-органик. Его научные интересы были в области теории органической химии и органического синтеза. Он показал, что углерод четырехвалентен и его атомы могут соединяться в цепи. Исходя из теории химического строения А. М. Бутлерова, он предложил циклическую структурную формулу бензола.

Ф. А. Кекуле был президентом Немецкого химического общества.

Приложение

Таблица 1. **Электроотрицательность (ЭО) некоторых элементов**[1]

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
Li	1,0	Na	0,9	K	0,8	Rb	0,8
Be	1,5	Mg	1,2	Ca	1,0	Sr	1,0
B	2,0	Al	1,5	Sc	1,3	In	1,3
C	2,5	Si	1,8	Ge	1,7	Sn	1,7
N	3,0	P	2,1	As	2,0	Sb	1,8
O	3,5	S	2,5	Se	2,4	Te	2,1
F	4,0	Cl	3,0	Br	2,8	I	2,6

Таблица 2. **Радиус и энергия ионизации атомов некоторых элементов**

Порядковый номер элемента	Элемент	Радиус атома, нм	Процесс ионизации	Энергия ионизации $\Delta H_{иониз.}$, кДж/моль
1	H	0,053	$H \rightarrow H^+$	1318,2
3	Li	0,159	$Li \rightarrow Li^+$	520,2
4	Be	0,104	$Be \rightarrow Be^{2+}$	2656,6
11	Na	0,171	$Na \rightarrow Na^+$	495,8
12	Mg	0,128	$Mg \rightarrow Mg^{2+}$	2188,4
13	Al	0,131	$Al \rightarrow Al^{3+}$	5138,2
19	K	0,216	$K \rightarrow K^+$	418,8
20	Ca	0,169	$Ca \rightarrow Ca^{2+}$	1735,3
24	Cr	0,143	$Cr \rightarrow Cr^{3+}$	5234,7
25	Mn	0,128	$Mn \rightarrow Mn^{2+}$	2226,4
26	Fe	0,123	$Fe \rightarrow Fe^{2+}$	2323,0
			$Fe \rightarrow Fe^{3+}$	5274,0
27	Co	0,118	$Co \rightarrow Co^{2+}$	2405,0
28	Ni	0,114	$Ni \rightarrow Ni^{2+}$	2487,7
29	Cu	0,119	$Cu \rightarrow Cu^{2+}$	2710,1
30	Zn	0,107	$Zn \rightarrow Zn^{2+}$	2646,9
37	Rb	0,229	$Rb \rightarrow Rb^+$	403,0
38	Sr	0,184	$Sr \rightarrow Sr^{2+}$	1613,6
47	Ag	0,128	$Ag \rightarrow Ag^+$	731,0
48	Cd	0,118	$Cd \rightarrow Cd^{2+}$	2499,2
50	Sn	0,124	$Sn \rightarrow Sn^{2+}$	1419,7
55	Cs	0,252	$Cs \rightarrow Cs^+$	375,7
56	Ba	0,206	$Ba \rightarrow Ba^{2+}$	1468,0
80	Hg	0,113	$Hg \rightarrow Hg^{2+}$	2816,8
82	Pb	0,122	$Pb \rightarrow Pb^{2+}$	2166,0

[1] Электроотрицательность лития принята за 1. По этой шкале ЭО водорода равна 2,1.

Таблица 3. Кислородсодержащие кислоты, отвечающие высшей степени окисления *p*-элементов

Период	Группа						Координационное число центрального атома[1]
	III	IV	V	VI	VII	VIII	
2	H_3BO_3	H_2CO_3	HNO_3				3
3		H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$		4
4		H_4GeO_4	H_3AsO_4	H_2SeO_4	$HBrO_4$		4
5				H_6TeO_6	HIO_6	H_4XeO_6	6

Таблица 4. Растворимость солей, кислот и оснований в воде

Ионы	H^+	K^+	Na^+	Ag^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
OH^-		Р	Р	–	Р	М	М	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl^-	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
Br^-	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
I^-	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Н	Р	–	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Н	Р	Р	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	–	–	Н	М	Н	–
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	–	Н	Р	Р	Р
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	–	–
SiO_4^{4-}	Р	–	–	–	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	Н	–	–
PO_4^{3-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Р — растворимые (больше 10 г/л); М — малорастворимые (от 10 г/л до 0,01 г/л); Н — практически нерастворимые (меньше 0,01 г/л); черточка — разлагаются водой или не существуют.

[1] Координационное число центрального атома — число атомов кислорода, связанных с центральным атомом в кислотном остатке. В ионах BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^- координационное число *p*-элемента равно 3, в ионах SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^- — 4, а в ионах TeO_6^{6-}, TO_6^{5-}, XeO_6^{4-} координационное число *p*-элемента равно 6.

Сила кислот зависит от их строения. Кислоты типа $Э(OH)_n$ — слабые, типа $ЭO(OH)_n$ — средней силы, типа $ЭO_2(OH)_n$ — сильные, типа $ЭO_3(OH)_n$ — очень сильные.

Т а б л и ц а 5. **Теплота гидратации некоторых ионов**

Ион	Теплота гидратации $\Delta H_{гидр.}$, кДж/моль	Ион	Теплота гидратации $\Delta H_{гидр.}$, кДж/моль
Ag^+	−489,5	Li^+	−531,4
Al^{3+}	−4707,0	Mg^{2+}	−1953,9
Ba^{2+}	−1338,9	Mn^{2+}	−1878,6
Ca^{2+}	−1615,0	Na^+	−422,6
Cs^+	−280,3	Ni^{2+}	−2138,0
Cu^{2+}	−2129,6	Pb^{2+}	−1514,6
Fe^{2+}	−1924,6	Sn^{2+}	−1565,0
H^+	−1108,7	Rb^+	−313,8
Hg^{2+}	−1850,3	Sr^{2+}	−1476,9
K^+	−338,9	Zn^{2+}	−2075,3

Т а б л и ц а 6. **Свойства некоторых металлов**

Металл	Плотность, кг/м^3	Энергия атомизации, кДж/моль	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Электрическая проводимость, Hg = 1
Алюминий	2,7	318,4	659	2250	36,1
Барий	3,8	195,6	710	1640	1,9
Бериллий	1,9	326,0	1284	2970	5,2
Висмут	9,8	207,1	271	1427	0,8
Вольфрам	19,3	836,0	3420	5370	17,5
Железо	7,9	417,5	1536	2770	9,8
Золото	19,3	354,0	1063	2850	39,6
Кадмий	8,6	112,0	321	770	12,6
Калий	0,9	91,6	63	776	13,6
Кальций	1,5	176,4	850	1490	21,9
Кобальт	8,9	428,4	1495	2250	15,3
Литий	0,5	158,9	180	1350	11,2
Магний	1,7	147,7	650	1103	21,8
Марганец	7,4	278,8	1244	2120	21,8
Медь	9,0	339,0	1083	2880	56,9
Натрий	1,0	108,0	98	883	20,8
Никель	8,9	430,1	1455	2140	13,9
Олово	7,3	300,9	232	1720	8,3
Осмий	22,6	780,0	3030	5000	10,1
Платина	21,5	563,4	1773	3800	9,7
Рений	21,0	776,0	3180	5640	4,5
Ртуть	13,6	61,2	−39	357	1,0
Рубидий	1,5	82,0	39	686	7,7

Продолжение

Металл	Плотность, кг/м^3	Энергия атомизации, кДж/моль	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Электрическая проводимость, Hg = 1
Свинец	11,3	195,0	327	1751	5,0
Серебро	10,5	286,0	961	2160	59,0
Стронций	2,6	163,4	770	1357	4,2
Сурьма	6,7	262,5	630	1625	2,5
Титан	4,5	469,9	1670	3170	2,2
Хром	7,1	397,1	1875	2670	5,1
Цезий	1,9	78,0	29	666	4,8
Цинк	7,1	130,5	419	913	16,0

Таблица 7. **Теплота образования некоторых веществ $\Delta H_{обр.}$ при 25 °C**

Вещество	Формула	$\Delta H_{обр.}$, кДж/моль
Алмаз	C (к)	1,88
Аммиак	H_3N (г)	−46,19
Ацетилен	C_2H_2 (г)	226,7
Бромоводород	HBr (г)	−34,12
Вода	H_2O (ж)	−285,8
Водяной пар	H_2O (г)	−241,8
Иодоводород	HI (г)	26,6
Карбонат кальция	$CaCO_3$ (к)	−1206,9
Карбонат натрия	Na_2CO_3 (к)	−1130,9
Кислород	O_2 (г)	0
Метан	CH_4 (г)	−74,86
Озон	O_3(г)	142,3
Оксид алюминия	Al_2O_3 (к)	−1676
Оксид кальция	CaO (к)	−635,5
Оксид серы (IV)	SO_2 (г)	−296,9
Оксид серы (VI)	SO_3 (г)	−396,1
Оксид углерода (II)	CO (г)	−110,5
Оксид углерода (IV)	CO_2	−393,5
Пирит	FeS_2 (к)	−163,3
Сероводород	H_2S (г)	−20,9
Сульфат алюминия	$Al_2(SO_4)_3$ (к)	−3442
Фтороводород	HF (г)	−270,8
Хлор	Cl_2 (г)	0
Хлорат (V) калия	$KClO_3$ (к)	−391,2
Хлорид калия	KCl (к)	−435,9
Хлорид натрия	NaCl (к)	−411,1
Хлороводород	HCl (г)	−92,8

Предметный указатель

Содержание

Учебное издание

Ахметов Наиль Сибгатович

Химия

Учебник для 9 класса
общеобразовательных учреждений

Зав. редакцией **Е. К. Липкина**
Редакторы **Т. В. Литвиненко, О. В. Юрченко**
Оператор **Н. В. Стрелецкая**
Художники **Т. Я. Демина, И. Р. Обросков**
Художественные редакторы **И. В. Короткова, А. П. Присекина**
Техническое редактирование и верстка **Е. С. Юровой**
Корректоры **О. В. Ивашкина, Л. Г. Новожилова**

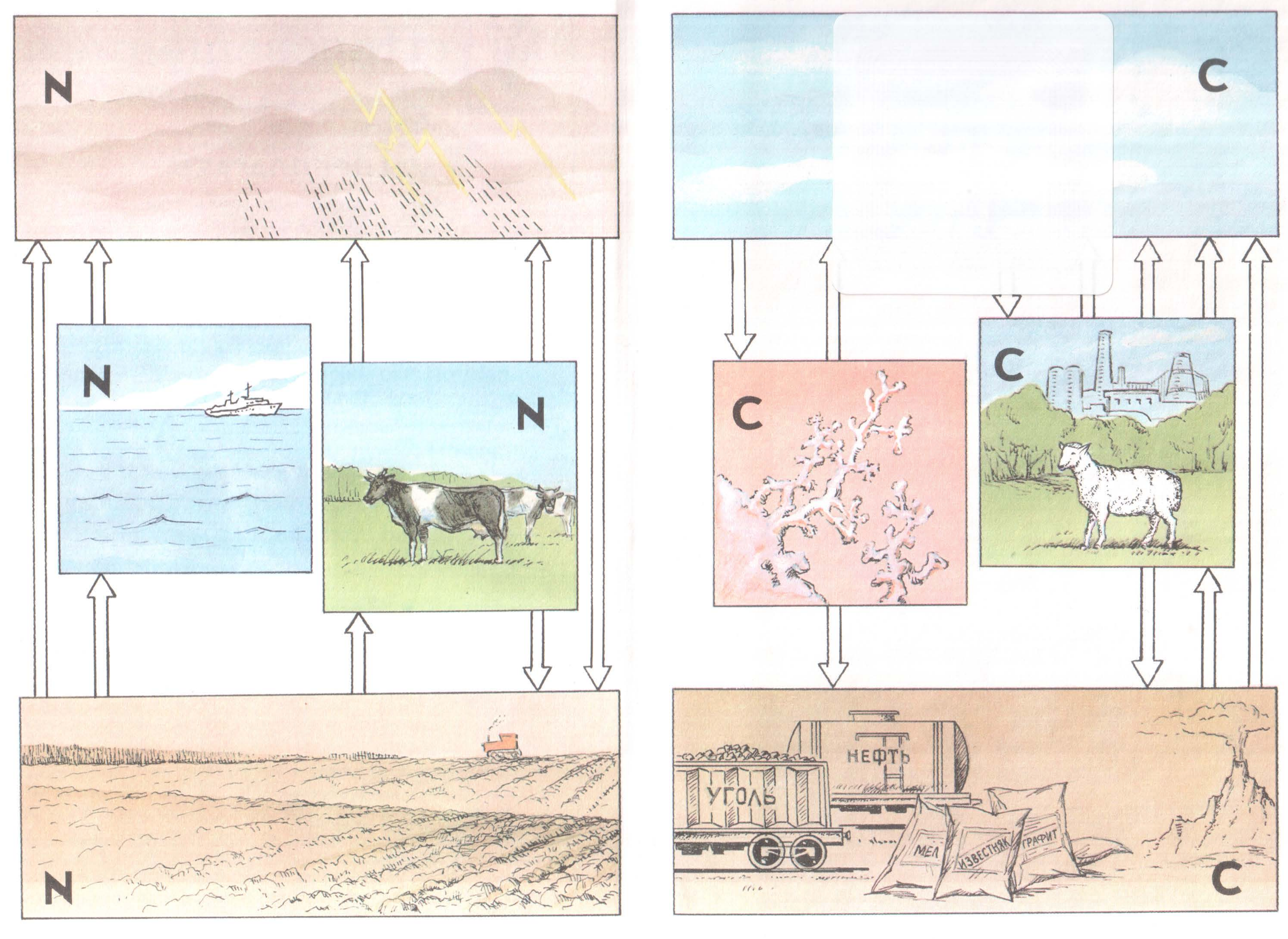
Отпечатано с диапозитивов, изготовленных в издательстве «Просвещение»

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93—953000. Изд. лиц. Серия ИД № 05824 от 12.09.01. Подписано к печати с диапозитивов 11.10.01. Формат 60×90 $^1/_{16}$. Бумага офсетная № 1. Гарнитура Школьная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 11 + 0,31 форз. Усл. кр.-отт. 23,38. Уч.-изд. л. 9,80 + 0,38 форз. Тираж 20 000 экз. Заказ № 3332 (к—гэ).

Федеральное государственное унитарное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Издательство «Просвещение» Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций. 127521, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Государственное унитарное предприятие Смоленский полиграфический комбинат Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций. 214020, Смоленск, ул. Смольянинова, 1.

КРУГОВОРОТЫ АЗОТА И УГЛЕРОДА В ПРИРОДЕ



Новый курс для средней школы, отличающийся оригинальной авторской концепцией.

Методический аппарат позволяет преодолеть механическое заучивание учебного материала.

Полностью отвечает образовательным стандартам.

В комплект данного курса входят:

✔ Учебник (Химия 9)
Автор **Н. С. Ахметов**

Рабочая тетрадь
Автор **Н. С. Ахметов**

• Просвещение •

